

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-1094

(P 2 0 0 3 - 1 0 9 4 A)

(43) 公開日 平成15年 1 月 7 日 (2003.1.7)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B01J 8/06		B01J 8/06	4G070
19/00		19/00	J 4G075
C07C 27/14		C07C 27/14	A 4H006
45/35		45/35	4H039
47/22		47/22	G
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全17頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-193137(P 2001-193137)

(22) 出願日 平成13年 6 月 26 日 (2001.6.26)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 松本 行弘

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 西村 武

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

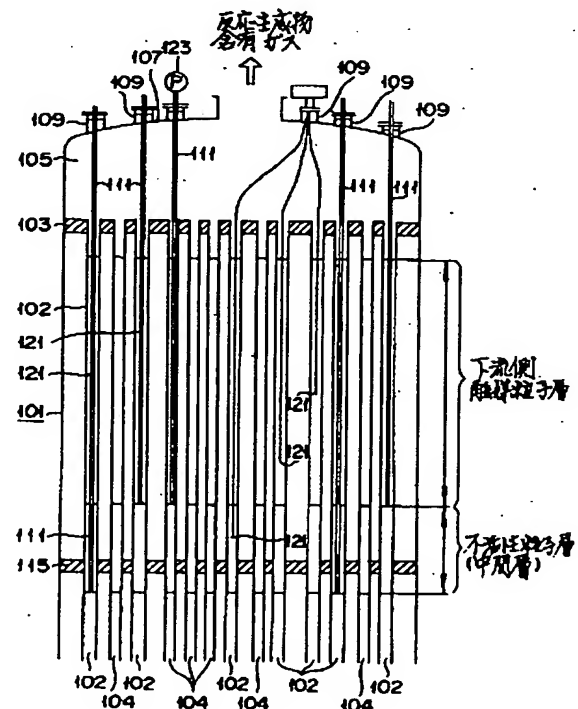
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体粒子充填反応器およびその反応器を用いた接触気相酸化方法

## (57) 【要約】

【課題】 温度計装置を設置してなる反応管と温度計装置を設置していない反応管とで、圧力損失の調整用にわざわざ粒径や形状の異なる固体粒子を使用したり、反応管径を変える必要がなく、温度計装置を設置してなる反応管内の固体粒子層の温度を測定することで、反応管全体の固体粒子層の温度を正確に把握することができる多管式反応器を提供する。

【解決手段】 少なくとも1つの反応管内に温度計装置を設置してなる多管式反応器であって、温度計装置を設置してなる反応管と温度計装置を設置していない反応管とに実質的に同一の固体粒子が充填され、かつ、各反応管内の固体粒子層長およびガス供給時の固体粒子層圧力損失が実質的に同一になるように設定されてなることを特徴とする多管式反応器。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1つの反応管内に計測装置を設置してなる多管式反応器であって、計測装置を設置してなる反応管と計測装置を設置していない反応管とに実質的に同一の固体粒子が充填され、かつ、各反応管内の固体粒子層長およびガス供給時の固体粒子層圧力損失が実質的に同一になるように設定されてなることを特徴とする多管式反応器。

【請求項2】 前記計測装置が、振れ止め手段を有することを特徴とする請求項1に記載の多管式反応器。

【請求項3】 前記固体粒子が、2種以上の触媒粒子、または不活性粒子と触媒粒子との組み合わせであることを特徴とする請求項1または2に記載の多管式反応器。

【請求項4】 前記反応器胴内が、遮蔽板で仕切られ、複数のチャンバを形成し、各チャンバが独立して熱媒が循環できるようにしてなることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の多管式反応器。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載の多管式反応器を用いることを特徴とする（メタ）アクリル酸および／または（メタ）アクロレインの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、反応管内に固体粒子を充填してなる多管式反応器およびその反応器を用いてなる（メタ）アクリル酸および／または（メタ）アクロレインの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】発熱反応、例えば、工業的規模での酸化反応は、しばしば熱除去の問題で触媒単位質量当たりの伝熱面積が大きくなる理由から、反応管内に固体粒子（触媒粒子や不活性粒子）を充填してなる多管式反応器で実施され、この場合通常は、反応容積は固体粒子を充填した反応管内部に制限され、かつ反応器胴（シェル）内の反応管間の空隙には加熱または冷却のために貫流する流動熱伝導媒体（本明細書中、単に熱媒ともいう）が存在する。一般的に、反応は不均一系触媒粒子を用いた気相反応として実施される。使用される固体粒子形状の触媒粒子は一般的に、非担持型触媒又は活性成分で被覆した同じ幾何学的形状の担体材料である。このような固体粒子を充填してなる多管式反応器は、化学工業、例えばオキシレンからの無水フタル酸の製造、またはプロピレン、プロパン、イソブチレンからの（メタ）アクロレインおよび／または（メタ）アクリル酸の製造において使用されている。

【0003】こうした固体粒子を充填してなる多管式反応器の状態、期待される生成物の品質及び転化率のいずれの評価も該反応器中における反応成分の流路（個々の反応管）に沿った温度に著しく左右される。通常、この温度プロファイル（個々の反応管の鉛直方向（軸線方

向）の温度分布）は、熱電対または抵抗温度計により得られる。工業的に使用するためには、熱電対または抵抗温度計などの温度計装置は、ある所に固定して測定する場合には、そのまま反応管内に挿入し、鉛直方向に移動させて温度分布を確認する目的の場合は、通常、反応管内に挿管されてなる温度計保護管の内部に嵌入された形で設置されている。

【0004】しかしながら、このような温度計装置は、反応管内部において一定の容積を占有し、ひいては一般的に圧力プロファイル（個々の反応管の鉛直方向（軸線方向）の圧力分布）を変化させ、それにより温度計装置を設置している反応管の圧力降下の挙動を変化させるという欠点を有する。他面では、温度測定は、すべての反応管を代表する1つ以上の反応管で実施することが重要であるので、温度が測定される反応管内での反応プロセスは、温度計装置を設置していない反応管での反応プロセスと同一であることが要求される。

【0005】こうした問題点および要求を満足するものとして、特開平10-309457号公報には、固体粒子を充填した少なくとも2つの同型の反応管からなり、その際、少なくとも1つの反応管が温度計装置を設置している反応管において、それぞれの反応管の固体粒子質量と自由横断面積との比、および自由横断面積に對し比例的に横方向で導入される不活性ガスにより測定される圧力降下の両者がそれぞれの反応管全体にわたり同一になるように反応管が設計されていることを特徴とする多管式反応器が提案されている。

【0006】上記公報に記載の多管式反応器によれば、固体粒子質量と自由横断面積との比および充填層へのガス供給時の圧力損失を同一になるように充填すると、温度計装置を設置してなる反応管においても正確に温度を測定できるとするものである。

【0007】しかしながら、圧力損失の調整用として、充填している固体粒子よりも小さい粒子のものを充填する必要がある、粒径の異なる複数種の固体粒子が必要である。また、温度計装置を設置してなる反応管は、温度計装置を設置していない反応管と比べて、反応管径を大きくする必要を生じる。そのため、反応器の胴径が大きくなり、コストアップになる問題があった。

【0008】また、反応器運転時の固体粒子層内圧力損失の経時変化は固体粒子の状態を知る上で大切だが、圧力計装置も反応管に設置した場合、温度計装置と同様の問題があった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的は、上記問題点を鑑み、温度計装置および／または圧力計装置（本明細書中、単に計測装置ともいう）を設置してなる反応管と計測装置を設置していない反応管とで、圧力損失の調整用にわざわざ粒径や形状の異なる固体粒子を使用したり、反応管径を変える必要がなく、計測装

置を設置してなる反応管内の固体粒子層の温度、圧力を測定することで、反応管全体の固体粒子層の温度、圧力を正確に把握することができる多管式反応器および該多管式反応器を用いてなる(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレインの製造方法を提供するものである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】上記問題点に鑑み、本発明者は、上記目的を達成すべく、少なくとも1つの反応管内に計測装置を設置した多管式反応器および該多管式反応器を用いてなる(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレインの製造方法につき鋭意研究を重ねた結果、わざわざ圧力損失の調整用に粒径や形状が異なる固体粒子を用いることなく、計測装置のある反応管と計測装置のない反応管とで、実質的に同一の固体粒子を使用し、各反応管内の固体粒子の充填層長が実質的に同一になるように、計測装置のある反応管と計測装置のない反応管とで固体粒子の充填時間を変えることによって、各反応管内でのガス供給時の固体粒子層圧力損失が実質的に同一になるように調整することができることを知得し、これにより、圧力損失の調整用にわざわざ粒径や形状の異なる固体粒子を使用したり、反応管径を変えなくとも、計測装置のある反応管においても、計測装置のない反応管とで温度プロファイルおよび圧力プロファイルを同一にすることができ、反応プロセスを同一にすることができるので、温度、圧力測定が全ての反応管を代表する1つ以上の反応管で実施することができることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

#### 【0011】

【発明の作用効果】本発明によれば、温度計装置のある反応管においても、温度計装置のない反応管とで温度プロファイルおよび圧力プロファイルを同一にすることができ、固体粒子層温度の測定において、少なくとも1つの温度計装置のある反応管が、すべての反応管を代表するものとなり得る。よって、かかる温度計装置のある反応管内の固体粒子層の温度を測定することにより、全体の反応管の固体粒子層の温度を知ることができる。

【0012】また、温度計装置のある反応管においても、温度計装置のない反応管と同等の反応効率を達成することができ、原料の反応率および目的生産物の選択率が高く、生産性に優れ、一定の品質を確保しやすい点で有利である(実施例の表1参照のこと)。

【0013】また、わざわざ圧力損失の調整用の固体粒子を用いることなく実質的に同一の固体粒子を使用して上記効果を奏することできるため、圧力損失の調整用に粒径や形状の異なる複数の固体粒子の製造工程、これら複数の固体粒子を均一に混合する工程(手間)やこれらの設備等が省ける点で有利である。

【0014】また、従来法では、圧力損失の調整に最適な粒径や形状の組み合わせを実験などにより探し出すこ

とは簡単ではなく、また工業規模にスケールアップすることで圧力損失の調整用の最適粒径が変わることもあるため、実際の操業で歩留まりが悪く、実験レベルに比して十分な生産性を確保できないなど良好な稼働条件に至るまでに長期を要することも考えられるが、本発明では、こうした圧力損失の調整用の粒子を用いなくともよいから、これまでに温度計装置のない反応管等を使用してきた既存の固体粒子を利用できる。この際、既存の固体粒子については、既に多くの有用な技術やデータの蓄積があり、こうしたものを有効に活用できる点でも有利である。

【0015】また、本発明では、従来法のように、温度計装置のある反応管を温度計装置のない反応管に比してその管径を大きくしなくともよいから、反応器の胴径を大きくする必要もなくコストの上昇を抑えることができる。また、既存の反応器をそのまま適用できる点でも有利である。

【0016】さらに、本発明にあつては、とりわけ固体粒子層温度の測定において、上記温度計装置に振れ止め手段を設けてなることにより、常に反応管の軸線方向に垂直な横断面の中心部に温度計装置の温度検出部を位置させることができるため、反応管の軸線方向に垂直な横断面の周縁部から中心部方向の温度分布(すなわち、熱媒(胴側流体)により反応管の外表面部にて熱交換がなされるため反応管の横断面の中心部と周縁部とは温度差がある)による影響を排除することができ、温度計装置のある反応管ごとの固体粒子層の測定温度のバラツキを極力抑えることができる。また、固体粒子の定期的な詰め替え作業ごとに、管横断面上の温度計装置の位置が異なる(偏在する)ことにより固体粒子層の測定温度が変動するのを防止することもできる。そのため、温度計装置のある反応管内の固体粒子層の温度を測定することにより、全体の反応管内の固体粒子層の温度をより正確に知ることができる点で有利である(実施例の表1参照の実施例1~3と実施例4の前段触媒層温度を比較参照のこと)。特に、固体粒子層温度を正確に知ること、経時劣化などによる触媒寿命予測の精度を高める事ができ、固体粒子の詰め替え交換時を的確にとらえることができるものである。

【0017】また、反応管内の温度計装置の温度検出部の高さを変えて、反応管の固体粒子(特に、触媒粒子)層内のホットスポットの位置を測定する場合にも、反応管の軸線方向に垂直な横断面の中心部から周縁部に向けて温度分布がある(管外周部が胴側流体で熱交換される)ため、反応管の軸線方向の温度分布を測定する際に、かかる半径方向のバラツキによる温度差が加わることは正確なホットスポット位置を把握する上で好ましくないが、かかる振れ止め手段を設けることで、温度計装置の計測部を常に反応管の中心軸に沿って上下動させることができるため、該ホットスポットの位置を正確に把

握することができる点で振れ止め手段は極めて有効な手段であるといえる。

【0018】また、本発明にあっては、多管式反応器に、上記固体粒子が、2種以上の触媒粒子、または不活性粒子と触媒粒子（不活性粒子と触媒粒子をそれぞれ1種類ずつ用いてもよいし、不活性粒子と触媒粒子のいずれか一方、あるいは両方とも2種以上を用いてもよい）との組み合わせであってもよく、通常、2段階反応を行うような（メタ）アクリル酸および／または（メタ）アクロレインなどの製造方法においては、前段の反応に用いる多管式反応器と、後段の反応に用いる多管式反応器との2機が使われているが、これらを単一の多管式反応器（Single Reactor）で行うこともでき、こうした場合においても、上記（1）に記載の構成要件を具備するようにして、温度計装置のある反応管と温度計装置のない反応管とで、固体粒子の充填層長を実質的に同じにして、充填時間を変えることによって、圧力損失を実質的に同一になるように調整しながら、個々の反応管内に、例えば、前段触媒粒子層用に前段触媒粒子を充填し、次に前段触媒粒子層と後段触媒粒子層との中間境界部（冷却部）用に不活性粒子を充填し、さらに、後段触媒粒子層用に後段触媒粒子を充填することなどができるものである。

【0019】こうした充填方法を従来法に適用するには、前段触媒粒子、後段触媒粒子、不活性粒子などの固体粒子に対して、それぞれ圧力損失の調整用に粒径の異なる小粒の固体粒子を混ぜ合わせる必要がある。そのため、温度計装置のある反応管に、用途の異なる前段触媒粒子、後段触媒粒子、不活性粒子などの固体粒子層を形成しようとする、例えば、反応管の上層の触媒粒子層内の圧力損失調整用の小粒粒子が、中間層や下層の触媒粒子層側に粒子間隙を伝って落ちやすく、圧力損失の調整が困難である。また操業中に当該圧力損失が変動するおそれもあり、原料反応率や生成物の選択率が低下するおそれもある。一方、本発明では、わざわざ圧力損失調整用に小粒粒子を用いなくともよい、従来法のような問題を生じることもなく、2段階反応を要する（メタ）アクリル酸および／または（メタ）アクロレインなどを単一の反応器を用いて効率よく実施することができるため、小型の製造プラントを構築することができ、経済的にも有利である。

【0020】また、上記実施形態以外にも、前段の反応に用いる多管式反応器と、後段の反応に用いる多管式反応器とをそのまま使い、それぞれの反応器の反応管に充填する固体粒子として、2種以上の触媒粒子、または不活性粒子と触媒粒子とを組み合わせ使用することもできる。

【0021】また、本発明にあっては、多管式反応器の胴内が遮蔽板で仕切られ、複数のチャンバを形成し、各チャンバが独立して熱媒が循環できるようにすることも

できる。これは、単一の反応器を含めた広義の単一の反応器を規定するものであり、ここでは、さらに単一の反応器内を3つ以上のチャンバに分割することもできるため、多段階反応に幅広く適用できるほか、例えば、複数のチャンバのうちの一部のチャンバを反応部として利用し、他の一部のチャンバを急冷部として利用することもできるなど、単一の反応器に、多目的用途ないし複数の工程を集約させることができ、生産設備の小型化が図れる点で有利である。

【0022】また、本発明の多管式反応器を用いることにより（メタ）アクリル酸および／または（メタ）アクロレインの生産効率に優れ、高品質化しやすく、経済的にも有利となる。

【0023】また、圧力計装置についても上記温度計装置と同様の効果が得られる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態につき、計測装置として温度計装置を用いた実施形態を中心に説明するが、これは圧力計装置についても温度計装置と同様の効果が得られるため重複した説明を避けるべく省略したものであり、決して、本発明が以下に説明する温度計装置に制限されるべきものではない。

【0025】本発明の多管式反応器は、少なくとも1つの反応管内に温度計装置を設置した多管式反応器であって、温度計装置を設置した反応管と温度計装置を設置しない反応管とに実質的に同一の固体粒子が充填され、かつ、各反応管内の固体粒子層長およびガス供給時の固体粒子層圧力損失が実質的に同一になるように設定されることを特徴とするものである。これにより、温度計装置を設置した反応管と温度計装置を設置しない反応管との間での反応プロセスを同一にすることができるため、温度測定は、すべての反応管を代表する1つ以上の温度計装置を設置した反応管で、反応管内の触媒粒子層の温度を測定することができるものである。また、小粒粒子を混ぜる必要もなく充填時間を削減できる。さらに、すべての反応管の管径を同一にすることができ、反応器の胴径を大きくする必要もない。以下、本発明の実施の形態につき、説明する。

【0026】まず、本発明に使用できる多管式反応器のタイプとしては、反応管内に固体粒子（触媒粒子や不活性粒子など）を充填する管内充填方式のものであればよく、特に制限されるべきものではなく、例えば、シングルリアクター、タンデムなど、従来公知のものを適宜利用することができる。特に、本発明では、熱の除去または熱供給を制御するために、同時に熱交換器として設計された多管式反応器が有利に使用される。該多管式反応器では、固体粒子が充填された反応管内部には供給ガスが導入され、反応生成物（中間体を含む）が導出され、一方、管間の空隙には、熱媒（胴側流体）が貫流するように流れ、反応管との間で熱交換しながら反応温度を

所定温度に保持するようにして使用される。

【0027】また、本発明の多管式反応器においては、反応器胴内が遮蔽板で仕切られ、複数のチャンバを形成し、各チャンバが独立して熱媒が循環できるようにしてなるものであってもよい。例えば、反応器胴内が遮蔽板で仕切られ、上下2つのチャンバを形成し、各チャンバが独立して熱媒が循環できるようにすることができる。これにより、一方のチャンバで第1段反応を行い、他方のチャンバで連続して第2段反応を行うことができる。この場合には、反応管内も遮蔽板を挟んで上下に充填する固体粒子、とりわけ触媒粒子を、反応にあわせて第1段（前段）触媒粒子と、第2段（後段）触媒粒子とに分けて充填すればよい。ここで、本発明では、各反応管内の固体粒子層長およびガス供給時の固体粒子層圧力損失を実質的に同一になるように（例えば、後述する実施例に示すように、前段触媒粒子層と、不活性粒子層（中間層）と、後段触媒粒子層のそれぞれについて、各反応管内のこれらの固体粒子層長およびガス供給時の固体粒子層圧力損失がそれぞれ実質的に同一になるように）設定することができるため、各チャンバごとに種類や温度や流量の異なる熱媒を循環させ、チャンバごとに異なる反応を制御することができる点で極めて有利である。

【0028】次に、多管式反応器に設置する複数の反応管（管束）の設計については、特に制限されるべきものではなく、例えば、反応管の管数、管の配置、管の長さ、管の管径、反応媒体（以下、管側流体ともいう）側と熱伝導媒体（以下、胴側流体ともいう）側の両者における注入口領域及び排出口領域の設計、循環する熱伝導媒体の容量、及び熱伝導媒体の流路（例えば、該反応媒体に対して並流または向流）等に関しては、使用目的に応じて適宜決定すればよい。尚、工業的規模においては、一般的に反応管数は3000～30000本、反応管内径15～50mm、反応管長さ2000～10000mmで実施されている。

【0029】本発明にあっては温度計装置を設置しない反応管（以下、単に非計測用反応管ともいう）の管径と、温度計装置を設置した反応管（以下、単に計測用反応管ともいう）の管径とを同一にすることが、既存の設備（反応器及び反応管）を利用可能であり、計測用反応管の管径の大口徑化、反応器の大型化を抑制し、コストアップになるのを防ぐことができる点で望ましい。すなわち、本発明の構成要件を具備することにより、非計測用反応管と計測用反応管との管径を同一にしても、計測用反応管内の固体粒子層の温度を測定することで、全ての反応管内の固体粒子層の温度を知ることができるなど、本発明の上記効果を奏することができるためである。ただし、本発明では、計測用反応管の管径と非計測用反応管の管径とが同一でない場合を決して排除するものではなく、管径が異なる反応管を有する既存の多管式反応器などにおいても、本発明の構成要件を満足させる

ことで、上述してなる本発明の作用効果を得ることができるものである。

【0030】本発明では、計測用反応管と非計測用反応管とに実質的に同一の固体粒子が充填され、かつ、各反応管内の固体粒子層長およびガス供給時の固体粒子層圧力損失が実質的に同一になるように設定されているものである。

【0031】ここで、計測用反応管と非計測用反応管とに実質的に同一の固体粒子を充填するとしたのは、圧力損失の調整用に粒径や形状の異なる粒子を併用しなくとも、実質的に同一の固体粒子を充填する際に、計測用反応管と非計測用反応管とで固体粒子の充填速度を変えることで、固体粒子層長およびガス供給時の固体粒子層圧力損失が実質的に同一に設定可能なことを知得したことによるものであり、圧力損失の調整用に粒径や形状の異なる多種多様な固体粒子をそれぞれ製造する工程、これら多様な複数の固体粒子を均一に混合する工程（手間）やこれらの設備等が省ける点で有利なためである。

【0032】なお、本発明において、温度計装置を設置した反応管と温度計装置を設置しない反応管とに充填されている固体粒子が「実質的に同一」とは、同一の品質規格内にある固体粒子をいう。品質規格としては、例えば、外観、成分組成、粒径、真比重、嵩比重、落下強度をいう。また、複数の固体粒子を混合する場合は、質量比で設定値に対し±20%以内にあるものをいう。

【0033】なお、本発明において、計測用反応管と非計測用反応管とに実質的に同一の固体粒子が充填されるとは、計測用反応管と非計測用反応管とに必ずしも実質的に同一の単一の固体粒子が充填されている必要はなく、例えば、後述する実施例などに示すように、反応管を軸線方向に上部、中部、下部の3ブロックに区分し、それぞれに粒度や形状や種類が異なるが各ブロックごとには実質的に同一の固体粒子A、B、Cを、温度計装置を設置した反応管と温度計装置を設置しない反応管とに充填するようにしてもよい。また、本発明においては、粒度や形状や種類が異なる2種以上の固体粒子で構成されるものであっても、計測用反応管と非計測用反応管とに充填するものが実質的に同一となるように調整されているものについては、これを排除するものではない。

【0034】本発明の固体粒子には、その使用目的から、通常、触媒材料を用いて構成されてなる粒子（本明細書中、単に触媒粒子とも言う）が好適に利用され、さらに必要に応じて、反応に関与しない不活性な材料で構成されてなる粒子（本明細書中、単に不活性粒子とも言う）が併用されるものである。好ましくは、2種以上の触媒粒子、または不活性粒子と触媒粒子との組み合わせである。なお、不活性粒子と触媒粒子との組み合わせにおいては、1種または2種以上の不活性粒子と、1種または2種以上の触媒粒子との組み合わせが可能である。

【0035】この固体粒子の構成（組み合わせ）は、多



管式反応器においてなされる反応に依存する。多管式反応器においてなされる反応自体については、特に制限されるべきものではなく、従来公知の反応があるが、温度変化が起こる、すなわち熱エネルギーの発生または消費が起こる全ての反応、特に温度が重要であるあらゆるタイプの反応が挙げられる。特に適当なのは発熱反応、中でも酸化、脱水素化、水素化及び酸化脱水素反応であり、例えば、 $\alpha$ -キシレンから無水フタル酸、プロペンからアクロレイン、プロペンおよび/またはアクロレインからアクリル酸を製造する際の酸化反応、またはメタクロレインからメタクリル酸を製造する際の酸化反応などが挙げられる。この酸化反応は、触媒粒子が固体粒子として存在する不均一触媒反応である。したがって、本発明の多管式反応器においてなされる反応としては、例えば、非担持型触媒粒子または担体粒子を触媒（活性）材料で被覆した触媒粒子などの固体粒子を使用してなされる接触気相酸化反応が適しているものである。

【0036】本発明の固体粒子のうち、触媒粒子では、粒子全体が触媒材料で形成されてなる粒子構造であってもよいし、触媒材料に適当なバインダ材料などの添加剤を添加、混合してなる組成物を用いて造粒されてなる粒子構造であってもよいし、適当な担体粒子に触媒材料などを担持（固定、含浸、付着、吸着、結合、接着、接合、被覆、充填、添着などの諸形態を含む）してなる粒子構造であってもよいなど、触媒材料を用いて構成されてなる粒子であれば、その粒子構造については特に制限されるべきものではない。

【0037】また、上記触媒材料を用いて構成されてなる触媒粒子の形状については、特に限定されるものではなく、非計測用反応管及び計測用反応管の内部で、種々の幾何学的形状の触媒粒子を使用することができ、例えば、球状、円柱状、円筒状（またはラシヒリング状）、リング状などとすることができるが、原料ガスの接触気相反応において、単位体積あたりの触媒活性領域をできるだけ多くできる形状を有しているものが望ましく、例えば、円筒状（またはラシヒリング状）などが挙げられる。

【0038】さらに、本発明に用いることのできる触媒粒子の粒度（粒径）については、反応ガスの反応管内での滞留時間、圧力損失、適用する非計測用反応管及び計測用反応管の内径、触媒粒子の構造や形状などにより異なるため一義的に規定することはできないが、通常1~20mm、好ましくは2~15mm、より好ましくは3~10mmの範囲である。触媒粒子の粒度が1mm未満の場合には、逐次反応の増加により、結果として目的生成物の収量低下を招く傾向があり、また圧力損失が大きくなるので好ましくない。一方、触媒粒子の粒度が20mmを超える場合には、触媒粒子と反応ガス（反応媒体）の接触効率が低下して目的生成物の収量が低下する傾向があるので好ましくない。なお、触媒粒子の粒径に

関しては、例えば、触媒粒子が球形または円柱状の場合はその直径を、リング状の場合はその外径を粒径とし、楕円の場合はその長径と短径の平均値を粒径とする。

【0039】触媒材料を用いた触媒粒子の成形方法としては、特に制限されるべきものではなく、上述したように触媒粒子の構造や形状などに応じて、適当な成形方法を適宜決定すればよく、例えば、担持成形、押し出し成形、打錠成形などを用いることができる。更に適当な担体粒子、例えば、耐火用担体粒子などに適当な触媒材料を担持させる方法などを用いることができる。

【0040】本発明の触媒粒子の製造に用いることのできる触媒材料としては、特に制限されるべきものではなく、使用用途に応じて適宜決定されるべきものであり、従来公知の各種触媒材料を用いることができる。触媒材料の具体例については、（メタ）アクリル酸および（メタ）アクロレインの製造に利用される触媒材料を例にとり、後述するものであるが、決して本発明がこれらに制限されるべきものではない。

【0041】次に、上記不活性粒子では、粒子全体が少なくとも1種の不活性な材料で形成されてなる粒子構造であってもよいし、適当な担体粒子の表面（該担体粒子が不活性でない場合には、表面全体）に少なくとも1種の不活性材料を担持（固定、含浸、付着、吸着、結合、接着、接合、被覆、充填、添着などの諸形態を含む）してなる粒子構造であってもよいなど、反応系ガス（原料ガスや生成ガスなど）に対し常に不活性な状態にある粒子構造をしてなるものであればよく、特に制限されるべきものではない。

【0042】また、不活性材料を用いて構成されてなる不活性粒子の形状については、特に限定されるものではなく、例えば、球状、円柱状、円筒状、金網状、板状などとすることができるほか、充填物として既に種々の形状のものが市販されており、実質的に同一のものの入手が容易なものとして、例えば、ラシヒリング、インタロックサドル、ベルルサドル、セラミックボール、マクマホン、ディクソンなどを利用することもできる。

【0043】さらに、本発明に用いることのできる不活性粒子の粒度については、不活性粒子の利用目的（例えば、高温状態で易重合性の反応ガスを冷却するなどの目的）、反応管の内径、不活性粒子の構造や形状などにより異なるため一義的に規定することはできないが、通常1~20mm、好ましくは2~16mm、より好ましくは3~12mmの範囲である。不活性粒子の粒度が1mm未満の場合には、ガス中の固形物や昇華物などにより閉塞の問題を生じたり、圧力損失が大きくなるので好ましくない。一方、不活性粒子の粒度が20mmを超える場合には、熱効率が低下して所定の冷却、昇温が達成されないので好ましくない。なお、不活性粒子の粒径に関しては、例えば、不活性粒子が球形または円柱状の場合はその直径を、リング状の場合はその外径を粒径とし、

楕円の場合はその長径と短径の平均値を粒径とする。

【0044】不活性材料を用いた不活性粒子の成形方法については、特に制限されるべきものではなく、上述したように不活性粒子構造や以下に示す形状などに応じて、適当な成形方法を適宜決定すればよく、例えば、担持成形、押し出し成形、打錠成形などを用いることができる。更に適当な担体、例えば、耐火用担体などに適当な不活性材料を担持させる方法などを用いることができる。

【0045】本発明の不活性粒子の製造に用いることのできる不活性な材料としては、反応管内部での反応に関与しない安定なものであれば特に制限されるべきものではなく、使用用途に応じて適宜決定されるべきものであり、従来公知の各種不活性材料を用いることができる。不活性な材料として具体的には、例えば、 $\alpha$ -アルミナ、アラシタム、ムライト、カーボランダム、ステンレススチール、炭化珪素、ステアタイト、陶器、磁器、鉄および各種セラミックなどの耐火物などが挙げられるが、本発明がこれらに制限されるべきものではないことは言うまでもない。

【0046】次に本発明では、上述したように温度計装置を設置してなる反応管と温度計装置を設置していない反応管とに実質的に同一の固体粒子が充填され、さらに各反応管内の固体粒子層長およびガス供給時の固体粒子層圧力損失が実質的に同一になるように設定されてなることを特徴とするものである。これにより、圧力損失の調整用にわざわざ粒径や形状の異なる固体粒子を使用したり、反応管径を変える必要がなく、温度計装置を設置してなる反応管内の固体粒子層の温度を測定することで、反応管全体の固体粒子層の温度を正確に把握することができるものである。ここで、各反応管内の固体粒子層長が実質的に同一とは、粒子層長平均値の $\pm 10\%$ 以内、好ましくは $\pm 4\%$ 以内をいう。一方、各反応管内のガス供給時の固体粒子層圧力損失が実質的に同一とは、粒子層長圧力損失平均値の $\pm 10\%$ 以内、好ましくは $\pm 4\%$ 以内をいう。尚、ここでいう固体粒子層長や圧力損失についても、反応管に複数の固体粒子を順々に層状に充填されている場合には、各反応管内のそれぞれの充填層ごとに固体粒子層長およびガス供給時の固体粒子層圧力損失が実質的に同一になるように設定されてなるものとする。

【0047】固体粒子層長およびガス供給時の固体粒子層圧力損失を実質的に同一に設定するには、例えば、以下に説明する充填方法(ステップ1~7)に示す固体粒子の充填速度(充填時間)を調整(変更)することにより達成することができるものであるが、これらに制限されるべきものではない。

【0048】ステップ1. 非計測用反応管に反応管1本ごとに容量を基準として計量容器で小分けした固体粒子を、1リットル当たり、15~100秒の速度で充填す

る。通常は、機械充填により各反応管ごとの充填速度にバラツキが生じないようにする。

【0049】ステップ2. 充填層長と充填層圧力損失を測定する。

【0050】ステップ3. 充填層長は、平均値の $\pm 10\%$ 以内(各反応管の充填層長が実質的に同一とされる許容誤差範囲である)、好ましくは $\pm 4\%$ 以内にする。もし、範囲外になれば、全ての非計測用反応管で充填した固体粒子を抜き出して、必要があれば充填速度を変更して再充填する。充填層長の測定は、メジャーなどによる。

【0051】ステップ4. 充填層圧力損失は、平均値の $\pm 10\%$ 以内(各反応管の充填層圧力損失が実質的に同一とされる許容誤差範囲である)、好ましくは $\pm 4\%$ 以内にする。もし、範囲外になれば、全ての非計測用反応管で充填した固体粒子を抜き出して、必要があれば充填速度を変更して再充填する。充填層圧力損失の測定は、所定量のガスを供給した時に、入口、出口の圧力計または差圧計による。

【0052】ステップ5. 温度計装置を計測用反応管ごとに所定の深さにセットする。ここでいう温度計装置がセットされる深さとは、固定式温度計装置の場合、該装置の温度検出部が反応管内に設置(固定)される位置をいい、可動式温度計装置の場合、該装置の温度検出部を保護するために反応管内に挿管される保護管の先端部の位置または温度検出部の位置をいう。

【0053】ステップ6. 固体粒子を計測用反応管に反応管1本ごとに、非計測用反応管の充填層長の平均値と略同じ位置(平均値 $\pm 10\%$ 以内の位置、好ましくは平均値 $\pm 4\%$ 以内の位置)、より好ましくは同じ位置までゆっくり充填する。1リットル当たりの充填速度(充填時間)を非計測用反応管の1.0~5.0倍の時間をかけて充填する。通常は、温度計装置の種類や設置深さが異なる全ての計測用反応管に対応できるようにする手充填により充填してもよいし、充填速度(充填時間)の設定ができる装置により機械充填してもよい。

【0054】ステップ7. 充填層圧力損失を測定し、非計測用反応管の充填層圧力損失の平均値に対し、該平均値 $\pm 10\%$ 以内(各反応管の固体粒子層長および充填層圧力損失が実質的に同一とされる許容誤差範囲である)、好ましくは $\pm 4\%$ 以内にする。もし、範囲外になれば、全ての計測用反応管で充填した固体粒子を抜き出して、必要があれば充填速度を変更して再充填する。

【0055】なお、上記に例示する充填方法では、特に規定していない条件、例えば、計測用反応管と非計測用反応管とで反応管の管径は、同じであってもよいし、異なってもよく、同様に、計測用反応管と非計測用反応管とで固体粒子は、実質的に同一であれば、全て同じ大きさ、形状の単一の固体粒子を使用するものであってもよいし、大きさや形状や種類の異なる2種以上の固体

粒子を併用するものであってもよいなど、計測用反応管と非計測用反応管とでその充填速度を調整(変更)することにより、各反応管の固体粒子層長およびガス供給時の固体粒子層圧力損失が実質的に同一になるように設定することができるものである。

【0056】次に、本発明の上記計測用反応管に用いることのできる温度計装置としては、特に制限されるべきものではなく、使用目的に応じて従来公知のものを適宜利用することができる。温度計装置として適当なものとしては、反応管内で温度を測定するための温度検出部を有する熱電対(温度計)、抵抗温度計などが挙げられる。本発明でいう温度計装置とは、少なくとも温度検出部を有するものであればよい。

【0057】これらの温度計装置としては、以下に代表的な2つのタイプを図面を用いて説明する。

【0058】温度計装置の第1のタイプは、熱電対や抵抗温度計等の温度計装置の温度検出部が、計測用反応管内の管軸線方向に自在に移動できる、いわば可動式の温度計装置である(図1、2参照のこと)

一方、温度計装置の第2のタイプは、熱電対や抵抗温度計等の温度計装置の温度検出部が、計測用反応管内の管軸線方向の所定の位置に設置(固定)されてなる、いわば固定式の温度計装置である(図1、2参照のこと)。好ましくは、複数の温度検出部(温度検出素子)が使用されてなるものである。これらの温度検出部の設置点は、反応管内の軸線方向に沿った温度分布に関する情報を得ることができるように計測用反応管内の軸線上の異なる位置に複数配置されていることが好ましいが、1つの設置(固定)点のみに配置されていてもよい。

【0059】また、上記のいずれのタイプにおいても、必要があれば、反応管内部の温度計装置の機械的損傷(例えば、固体粒子の充填作業や、定期的な詰め替え作業中、固体粒子の抜取時や充填時に反応管内部の温度計装置と固体粒子とが擦れたり衝突することで、温度計装置に摩擦や衝撃が加わることにより発生する)を防止するための保護手段(例えば、保護管や保護用被覆物)が設けられていることが好ましい。

【0060】保護手段としては、例えば、抵抗温度計等の温度検出部に、セラミックスなどの不活性材料製被覆物を設けてもよいし、反応管内部の温度計装置全体を保護することができるように保護管を設けてもよい。保護管の場合には、これを反応管内に(好ましくは反応管の断面中央部に位置するように)挿管し、かかる保護管内部に温度計装置(温度検出部や配線部材)を嵌入(挿入)するような構成にすればよい。

【0061】温度計装置(保護管も含む)の外径は、10mm以下、好ましくは6mm以下がよい。10mmを超えると、計測反応管の圧力損失と通常の非計測反応管の圧力損失を同じにすることが困難になる。反応管内径は、通常、触媒層と熱媒の熱効率を向上させるために1

5~50mmであり、温度計装置(保護管も含む)の外径が大きくなると、反応管内径との隙間が小さくなり、充填の状態が大きく変わってしまうためである。

【0062】かかる保護管については、例えば、図1、2に示すように、上部固定管板103および/または下部固定管板203を貫通し、さらに仕切室105、205を突き抜けて、多管式反応器101、201の上部胴鏡107および/または下部胴鏡207に設けられた温度計装置用のノズル部109、209を通じて、多管式反応器101、201外部にまで達する保護管111、211を設置する構造としてもよし、あるいは保護管の一方の先端部は固定管板までに止めて、該先端部を閉塞構造としてもよいなど、特に制限されるべきものではないが、該先端部を閉塞構造として、必要な温度計測位置までの長さにするのが好ましい。また、中間管板(遮蔽板)115、215のある反応器101、201の場合は、中間管板215より下側の温度を計測する場合は、反応器201の下側から保護管221を挿入し(図2参照のこと)、中間管板115より上側の温度を計測する場合は、反応器101の上側から保護管121を挿入し(図1参照のこと)、それぞれ中間管板115、215の近傍位置までであることが好ましい。温度計装置が入ることによる充填への影響を小さくするためである。なお、多管式反応器101、201の胴内には、既述したように、工業的規模では、一般的に3000~30000本の反応管(図面上、簡略化した。)からなる反応管束が内設されているが、このうちの少なくとも1本が計測用反応管102、202であればよい(他は総て非計測用反応管104、204となるが、図面上、簡略化した。)が、好ましくは全体の反応管数の0.05~2%、より好ましくは全体の反応管数の0.1~1%の計測用反応管を、反応器胴内の反応管束全体の温度分布をより正確に把握することができるように、反応管束内に適当に(均等に)配置することが望ましい。

【0063】また、上記可動式の温度計装置において、温度検出部を計測用反応管(好ましくは保護管)内の管軸線方向に自在に移動できるようにするには、例えば、図1、2に示すように、計測用反応管102、202(好ましくは保護管111、211)内部にノズル109、209から温度計装置121、221を中間管板115、215まで入れ、長さを調節することにより、計測用反応管102、202内の管軸線方向に温度計装置121、221を自在に移動することができるものである。

【0064】なお、固定式の温度計装置では、上記ノズル部に1ないし複数の配線部材を集め、該ノズル先端で固定すると共に、仕切室への外気の浸入を防止することができるように(この点は、可動式の温度計装置でも同じである)、着脱自在でシール構造を有する開閉蓋を設けるなどすればよい。

【0065】また、上記のいずれのタイプの温度計装置においても、該温度計装置が反応管(または保護管)の



軸線に対して垂直方向に振れたり、ゆがみなどを止める補強手段として、温度計装置に振れ止め手段が設けられていることが望ましい。これにより該温度検出部を管軸線方向に転移することにより反応管（または保護管）内の管軸線方向の温度分布として、反応管（または保護管）内の軸線に垂直な方向の温度分布による影響を排除することができる。これにより、より確度の高い測定が可能となるものである。好ましくは、該振れ止め手段を用いて、温度計装置、特に温度検出部が（静止時も移動時も）常に反応管（または保護管）内の軸線に垂直な面の中心部に位置するようにすることが望ましい。

【0066】なお、上記計測用反応管内に挿管されている保護管の外周囲にも、上記と同様の理由により、振れ止め手段を設けることが好ましい。

【0067】かかる振れ止め手段としては、特に制限されるべきものではなく、固体粒子充填の弊害にならない簡単な構造で、Tube（反応管または保護管）内空間を減じないようなものであれば、従来公知のものを適宜利用することができるものである。例えば、図3に示すように、Tube内径より若干短い板材325（図3

(b) 参照のこと）や十字型板材327（図3（c）参照のこと）のほか、温度計装置321の軸線に対して垂直な方向に、反応管または保護管の内径と略同等の長さまたは若干短い、ワイヤなどの不活性材料からなる振れ止め部材323、423を軸線方向に適当な間隔をあけて取り付けしたもの（温度計装置に取り付けた例は図3（a）を、保護管に取り付けた例は図4（a）、（b）を参照のこと）や、あるいは温度計装置の配線部材の被覆材に針状突起のような振止部位を持たせたものなどが挙げられる。ただし、保護管を用いることなく配線部材に振れ止め部材を取り付ける場合や保護管に振れ止め部材を取り付ける場合には、図3に示すように、それぞれの取付箇所において、温度計装置の軸線に対して垂直な方向に1～4本程度の振れ止め部材（例えば、ワイヤや板材など）を取り付けるのが望ましい。なお、固体粒子を充填する際に障害にならなければ、1つの取付け箇所により多くの振れ止め部材を設けてもよい。また、振れ止め部材では、必要があれば、温度計装置に着脱自在な構造としてもよいし、また温度計装置の軸線方向に移動調節が可能な構造としてもよいし、また温度計装置の軸線を中心に回転方向の調節が可能な構造としてもよい。また、振れ止め部材では、温度計装置の軸線を中心に回転自在な構造としてもよい。

【0068】さらに図4に示すように、温度計装置（図示せず）を嵌入（挿入）した保護管411の固体粒子内先端側にスリット形状部431あるいはノッチ形状部433を設けてあるのが好ましい。固体粒子が保護管に詰まらなければ、特に形状に制限はない。

【0069】また、圧力計装置は、上記温度計装置と同様に実施することができ、保護管の先端に図1、2に示

すように圧力計123、223を設置し、固体粒子層内の圧力を測定することができる。

【0070】次に、本発明の（メタ）アクリル酸および／または（メタ）アクロレインの製造方法は、接触気相酸化用の多管式反応器に上述した本発明の多管式熱交換器を用いることを特徴とするものである。

【0071】以下に、本発明の（メタ）アクリル酸および／または（メタ）アクロレインの製造方法の好適な実施形態として、反応器胴内に遮蔽板で上下に仕切られ、2つのチャンバを形成し、各チャンバが独立して熱媒が循環できるようにしてなる反応器を用いる場合を例にとり説明するが、本発明がこれらに制限されるべきものではない。

【0072】多管式反応器の胴内は、図1や図2に示すように、遮蔽板（中間管板）により仕切られた2つのチャンバA、Bを有する。こうした反応器では、横断面形状が円形の反応器の胴内に多数の反応管（図では計測用反応管の一部を示す）が装填されており、各反応管はそれらの上端で上部固定管板に（図1参照のこと）、それらの下端で下部固定管板に（図2参照のこと）、拡張法または溶接などの公知の方法で固着されている。さらに、多管式反応器の胴内は、反応管の上端および下端のほぼ中間位置にある中間管板（遮蔽板）で上下に仕切られ、二つのチャンバA（反応器の上部側）及びチャンバB（反応器の下部側）が形成されている。なお、必要であれば、多管式反応器の中央部においては、反応管を配設せずに、各チャンバが独立して熱媒が循環できるように、各チャンバ内で熱媒の下から上への通路を設けて熱媒の移動を効率的に行う設計としてもよい。

【0073】反応管と中間管板とは、加熱、冷却による伸び縮みを考慮すると、鋼鉄などの同一材料で構成することが好ましい。

【0074】チャンバA、Bには、それぞれ熱媒を横方向に分散させて横方向の温度分布を低減させるため、例えば、穴あき円板、円板および穴あき円板が交互に設けられていてもよい。

【0075】各反応管には、反応目的に応じて触媒粒子等の固体粒子を充填すればよく、例えば、プロピレン含有ガスを二段接触気相酸化してアクリル酸を製造するには、上流側触媒粒子として、プロピレンを含有する原料ガスを気相酸化してアクロレインを製造するために一般的に使用される酸化触媒粒子を使用することができる。同様に、下流側触媒粒子についても特に制限はなく、二段階接触気相酸化法により上流側で得られる主としてアクロレインを含む反応ガスを気相酸化してアクリル酸を製造するために一般的に用いられている酸化触媒粒子を用いることができる。

【0076】上流側触媒粒子としては、上述したようなアクリル酸製造用の前段触媒粒子を、下流側触媒粒子としては、上述したようなアクリル酸製造用の後段触媒粒

子を用いることができる。

【0077】なお、上流側触媒粒子層および下流側触媒粒子層を構成する触媒粒子は、それぞれ単一な触媒粒子である必要はなく、例えば、活性の異なる複数種の触媒粒子を用いて順に充填し、または必要により触媒粒子の一部を不活性粒子で希釈してもよい。下記に述べるその他の触媒粒子についても同様である。

【0078】また、触媒粒子の形状についても特に限定されず、上述したラシヒリング状、球状、円柱状、リング状などとしてことができ、成形方法も担持成形、押し出し成形、打錠成形などを用いることができ、更に耐火用担体粒子にこれらの触媒材料を担持させた形態のものも有用である。

【0079】触媒粒子などの固体粒子を充填する前に、反応管下端に固体粒子の落下防止用に金網や受器が設置される。触媒粒子の充填前に必要により反応に不活性な不活性粒子を充填し、上流側触媒粒子を反応管に充填してもよい。次に、下流側触媒粒子を充填する。上流側触媒粒子と下流側触媒粒子との間には、反応に不活性な不活性粒子を充填してもよい。

【0080】例えば、Bチャンパー領域の下部に不活性粒子を充填した不活性粒子層（下部層）を形成し、該不活性粒子層上部に上流側触媒粒子を充填した上流側触媒粒子層を形成し、その上部から中間管板を経由してAチャンパー領域まで不活性粒子を充填した不活性粒子層

（中間層）を形成し、該不活性粒子層（中間層）の上部に当たる残りのAチャンパー領域に下流側触媒粒子を充填した下流側触媒粒子層を形成してなる構成などが採用できる。また、Bチャンパーの温度がAチャンパーよりも高い場合、原料ガスは、反応管の上流側触媒粒子層の部位で酸化したのち、不活性粒子層（中間層）の部位でAチャンパー熱媒で冷却され、その後、下流側触媒粒子層の部位で冷却された温度を維持してさらに酸化して目的生成物を生成する。すなわち、Aチャンパー領域において、不活性粒子層（中間層）の部位が冷却層に、下流側触媒粒子層が反応層に相当することとなる構成にしてもよい。これは、上流側触媒粒子層の部位で酸化により易重合性ガスが生成するため、これを冷却することなく高温のまま続く下流側触媒粒子層に送ると、アクリル酸の反応収率が低下するおそれがあるためである。

【0081】したがって、不活性粒子層（中間層）は、反応ガスの効果的な冷却や下流側触媒粒子層における反応開始位置を同じにするためには、層全体にわたり、実質的に均一に充填することが好ましい。これについては、層全体にわたり、固体粒子を充填する際の手速を、充填途中で速くしたり、遅くしたりすることなく、略一定速度で充填すればよい。

【0082】不活性粒子層（中間層）の作用機能の一つは、Aチャンパー温度がBチャンパー温度より低い場合、上流側触媒粒子層からの生成物含有ガスを急冷して

下流側触媒粒子層における酸化反応に好適な温度範囲までに反応ガスの温度を調整させる点にある。このため、不活性粒子層（中間層）は、上記のような作用機能を十分に発揮できる程度の長さを有するように設ければよい。

【0083】したがって、不活性粒子層（中間層）は上流側触媒粒子層からの反応ガスを下流側触媒粒子層に適した温度まで冷却するに十分な長さとし、しかも上流側触媒粒子層の出口部の触媒粒子および下流側触媒粒子層の入口部の触媒粒子がともに中間管板（遮蔽板）からの熱影響を実質的に受けないように配置する。なお、必要があれば、チャンバを3つに仕切り、真中のチャンバを不活性粒子層（中間層）として、該チャンバに独立して冷却用の熱媒を循環できるようにしてもよい。

【0084】具体的には、不活性粒子層（中間層）の長さを、不活性粒子層（中間層）から下流側触媒粒子層に入る反応ガスの温度、すなわち下流側触媒粒子層入口部における反応ガスの温度が、熱媒を原料または生成ガスと並流で流す場合に、（熱媒入口温度+15℃）以下となるように、冷却用に十分な長さとするればよい。

【0085】不活性粒子層（中間層）の他の作用機能は、上流側触媒粒子層からの反応ガスが通過する際に、反応ガス中に含まれる不純物、例えばアクリル酸の製造の場合、上流側触媒粒子から昇華したモリブデン成分、副生物としてのテレフタル酸などの高沸点物などの付着による圧力損失の防止のほか、これら不純物が直接下流側触媒粒子層に入り、その触媒性能の劣化を防止する点にある。この作用機能のみのためには、不活性粒子層（中間層）の空隙率を低くすればよいが、あまり低くすると圧力損失が大きくなって好ましくない。したがって、不活性粒子層（中間層）の空隙率を、通常40～99.5%、好ましくは45～99%とする。なお、空隙率とは、空隙率(%) =  $\{(X-Y)/X\} \times 100$  で表される。

【0086】ここで、Xは、不活性粒子層（中間層）の容積を表わし、Yは、不活性粒子層（中間層）の実容積（実容積とは、例えばリングの場合には、その中央空間部を除いた実体容積を意味する）を表す。

【0087】上記空隙率が40%未満の場合には圧力損失が大きくなり、一方、99.5%を越えると不活性粒子層（中間層）での不純物の捕捉機能の低下とともに反応ガスの冷却機能も低下して好ましくない。

【0088】また、上記不活性粒子層（下部層）は、原料ガスの予熱のために上流側触媒粒子層の入口部に挿入することで、生成物の収率の向上につながるから好ましい。

【0089】反応の原料ガスは、反応器の下部から供給し、触媒粒子に接触させ生成物を得て、生成物を含むガスを反応器上部から排出する。反応ガスの供給方法は、触媒粒子などの固体粒子の充填順序を変更することで、

反応器の上部から供給することも可能である。

【0090】チャンバーAでは、反応器胴側の外周に設けられた、反応器胴側と導通する複数の開口部を備える環状導管の熱媒導出口から排出された熱媒は、熱交換器により冷却される。冷却された熱媒は渦巻きポンプ、軸流ポンプなどの公知のポンプを利用して、熱媒入口を経て、反応器胴側の外周に設けられた、反応器胴側と導通する複数の開口部を備える環状導管から反応器のチャンバーAに導入される。反応器内では、熱媒は反応器の内周部のほぼ全周から胴側内に入り、反応管束と接触しながら、反応が発熱反応の場合には発生した熱を回収しながら、反応器の中心に向かい、穴あき円板の穴あき部で上昇する。さらに、熱媒は円板に沿ってほぼ水平に、上記と同様に反応管束と接触しながら反応熱を回収して、反応器内周部のほぼ全域に向かって進み、円板の外周部で上昇する。以下、この方法を繰り返して反応器胴側の外周に設けられた環状導管に進む。穴あき円板と反応器との間に隙間があってもよいが、反応器内の熱媒の温度分布を低減する目的からは隙間をなくすることが好ましい。

【0091】チャンバーBにおいても、チャンバーAと同様に熱媒が循環する。熱媒の循環方法は、必要により、チャンバーA、Bのいずれかまたは双方を逆方向で循環させることも可能である。しかし、ポンプを保護する点から、熱媒が熱交換器を経て相対的に低温になった後に、ポンプを通過することが好ましい。

【0092】なお、本発明で使用する熱媒としては、特に制限されるべきものではなく、使用目的に応じて従来公知のものを適宜使用することができ、例えば、一般的に熱媒に用いられている溶融塩、ナイター、ダウサム系の有機熱媒であるフェニルエーテル系熱媒などを使用することができる。

【0093】このような多管式反応器は、接触気相酸化反応、例えば、プロピレンからアクロレイン；イソブチレン、*t*-ブタノールおよびメチル-*t*-ブチルエーテルの少なくとも一つからメタクロレイン；ベンゼンから無水マレイン酸；ブタンから無水マレイン酸；キシレンおよび/またはナフタレンから無水フタル酸；アクロレインからアクリル酸；メタクロレインからメタクリル酸の製造に好ましく、特に（メタ）アクリル酸および/または（メタ）アクロレインの製造に好適である。

【0094】本発明でプロピレン含有ガスを二段接触気相酸化反応してアクリル酸を製造するには、例えば上流側触媒粒子として、プロピレンを含有する原料ガスを気相酸化してアクロレインを製造するに一般的に使用される酸化触媒粒子を使用することができる。同様に、下流側触媒粒子についても特に制限はなく、二段階接触気相酸化法により上流側によって得られる主としてアクロレインを含む反応ガスを気相酸化してアクリル酸を製造するに一般的に用いられる酸化触媒粒子を用いることができる。

【0095】上流側触媒粒子の製造に用いられる触媒材料としては、一般式 $Mo_a - Bi_b - Fe_c - Ad - Be - Cf - Dg - Ox$ （式中、Mo、Bi、Feはそれぞれモリブデン、ビスマスおよび鉄を表し、Aはニッケルおよびコバルトから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、Bはアルカリ金属およびタリウムから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、Cはリン、ニオブ、マンガン、セリウム、テルル、タングステン、アンチモンおよび鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を表し、Dはケイ素、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタニウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、Oは酸素を表し、a、b、c、d、e、f、gおよびxは、それぞれMo、Bi、Fe、A、B、C、DおよびOの原子比を表し、 $a=12$ としたとき、 $b=0.1 \sim 10$ 、 $c=0.1 \sim 10$ 、 $d=2 \sim 20$ 、 $e=0.001 \sim 5$ 、 $f=0 \sim 5$ 、 $g=0 \sim 30$ であり、xは各元素の酸化状態により定まる値である）で示されるものが例示できる。

【0096】また、下流側触媒粒子の製造に用いられる触媒材料としては、一般式 $Mo_a - Vb - Wc - Cud - Ae - Bf - Cg - Ox$ （式中、Moはモリブデン、Vはバナジウム、Wはタングステン、Cuは銅、Aはアンチモン、ビスマス、スズ、ニオブ、コバルト、鉄、ニッケルおよびクロムから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、Bはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、Cはケイ素、アルミニウム、ジルコニウムおよびセリウムから選ばれた少なくとも一種の元素を表し、Oは酸素を表し、a、b、c、d、e、f、gおよびxは、それぞれMo、V、W、Cu、A、B、CおよびOの原子比を表し、 $a=12$ としたとき、 $b=2 \sim 14$ 、 $c=0 \sim 12$ 、 $d=0.1 \sim 5$ 、 $e=0 \sim 5$ 、 $f=0 \sim 5$ 、 $g=0 \sim 20$ であり、xは各元素の酸化状態により定まる値である）で示されるものが例示できる。

【0097】本発明でイソブチレン、*t*-ブタノール、メチル-*t*-ブチルエーテルを二段接触気相酸化反応でメタクリル酸を得る場合に使用する触媒粒子としては、例えば上流側触媒粒子としてイソブチレン等を含有する原料ガスを気相酸化反応してメタクロレインを製造するに一般的に使用される酸化触媒粒子を使用することができる。同様に、下流側触媒粒子についても特に制限はなく、二段階接触気相酸化法により上流側によって得られる主としてメタクロレインを含む反応ガスを気相酸化してメタクリル酸を製造するに一般的に用いられている酸化触媒粒子を用いることができる。

【0098】具体的には、上流側触媒粒子の製造に用いられる触媒材料として、一般式 $Mo_a - Wb - Bic - Fed - Ae - Bf - Cg - Dh - Ox$ で表されるものが好ましい（式中、Mo、W、Biはそれぞれモリブデン、タングステンおよびビスマスを表し、Feは鉄を表

21

し、Aはニッケルおよび／またはコバルトを表し、Bはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Cはリン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガ  
ンおよび亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の  
元素を表し、Dはシリコン、アルミニウム、チタニウム  
およびジルコニウムからなる群より選ばれた少なくとも  
1種の元素を表し、Oは酸素を表す。また、a、b、  
c、d、e、f、g、hおよびxは、それぞれMo、  
W、Bi、Fe、A、B、C、DおよびOの原子数を表  
し、a=12としたとき、b=0~10、c=0.1~  
10、d=0.1~20、e=2~20、f=0.00  
1~10、g=0~4、h=0~30、およびxは各々  
の元素の酸化状態によって定まる数値をとる。)で示さ  
れるものが例示できる。

【0099】また、下流側触媒粒子の製造に用いられる  
触媒材料は、モリブデンおよびリンを主成分として含有  
する1種または2種以上の酸化物触媒材料であれば、特  
に限定はされないが、たとえば、リンモリブデン酸系ヘ  
テロポリ酸あるいはその金属塩が好ましく、一般式Mo  
a-Pb-Bc-Df-Oxで表されるものが好  
ましい。(式中、Moはモリブデンを表し、Pはリンを  
表し、Aはヒ素、アンチモン、ゲルマニウム、ビスマ  
ス、ジルコニウムおよびセレンからなる群の中から選ば  
れた少なくとも1種の元素を表し、Bは銅、鉄、クロ  
ム、ニッケル、マンガ、コバルト、スズ、銀、亜鉛、  
パラジウム、ロジウムおよびテルルからなる群の中から  
選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Cはバナジウ  
ム、タングステンおよびニオブからなる群の中から選ば  
れた少なくとも1種の元素を表し、Dはアルカリ金属、  
アルカリ土類金属およびタリウムからなる群の中から選  
ばれた少なくとも1種の元素を表し、Oは酸素を表す。  
また、a、b、c、d、e、fおよびxはそれぞれM  
o、P、A、B、C、DおよびOの原子比を表し、a=  
12と固定した時、b=0.5~4、c=0~5、d=  
0~3、e=0~4、f=0.01~4およびxは各々  
の元素の酸化状態により定まる数値である。)で示され  
るものが例示できる。

【0100】また、触媒粒子の形状についても特に限定  
されず、球状、円柱状、円筒状などとすることができ、  
成形方法も担持成形、押し出し成形、打錠成形などが採  
用でき、更に耐火用担体粒子にこれらの触媒材料を担持  
させた形態のものも有用である。

【0101】プロピレンやイソブチレンの分子状酸素に  
よる気相接触酸化反応の条件は、従来公知の方法で行う  
ことができる。例えばプロピレンを例にとれば、原料ガ  
ス中のプロピレン濃度は3~15容量%、プロピレンに  
対する分子状酸素の比は1~3であり、残りは窒素、水  
蒸気、酸化炭素、プロパンなどである。

【0102】分子状酸素の供給源としては空気が有利に

22

用いられるが、必要により酸素富化空気、純酸素を用い  
ることもでき、ワンパス法あるいはリサイクル法が用い  
られる。反応温度は250℃~450℃、反応圧力は常  
圧から5気圧、空間速度500~3000h<sup>-1</sup>(ST  
P)の範囲で行うことが好ましい。

【0103】また、イソブチレンの気相接触酸化反応の  
場合には、原料ガス中のイソブチレン濃度は1~10容  
量%、イソブチレンに対する分子状酸素の濃度は3~2  
0容量%であり、水蒸気を0~60容量%、残りは窒  
素、水蒸気、酸化炭素などである。分子状酸素の供給源  
としては空気が有利に用いられるが、必要により酸素富  
化空気、純酸素を用いることもできる。反応温度は、2  
50~450℃、反応圧力は常圧から5気圧、空間速度  
300~5000h<sup>-1</sup>(STP)の範囲で行うことが好  
ましい。

【0104】次いで、アクリル酸を生成させるために上  
記酸化物触媒粒子(下流側触媒粒子)を反応器内の管束  
部の各管に充填したチャンバBに前記の上流側反応で得  
られたアクロレイン含有ガスを、反応温度(反応器熱媒  
温度)100~380℃、好ましくは150~350℃  
および空間速度300~5000hr<sup>-1</sup>(STP)で供  
給し、下流側反応させて、アクリル酸を得るようにす  
る。なお、上流側触媒粒子を反応器内の管束部の各管に  
充填した第1の多管式反応器内にて、上記アクロレイン  
含有ガスの生成を行い、続く下流側触媒粒子を反応器内  
の管束部の各管に充填した第2の多管式反応器内にて、  
アクリル酸の生成を行う場合には、該第2の多管式反応  
器への供給ガスとして、上記アクロレイン含有ガスに、  
必要に応じて、2次空気、2次酸素または水蒸気を追加  
してなる混合ガスを用いてもよい。その際の反応条件に  
ついては、上記チャンバBでの反応条件と同じ範囲で行  
うことができる。

【0105】また、メタクリル酸を生成させるためにモ  
リブデンおよびリンを含有する酸化物触媒粒子(下流側  
触媒粒子)を反応器内の管束部の各管に充填したチャン  
バBに、前記の上流側反応で得られたメタクロレイン含  
有ガスを、反応温度(反応器熱媒温度)100~380  
℃、好ましくは150~350℃および空間速度300  
~5000hr<sup>-1</sup>(STP)で供給し、下流側反応させ  
て、メタクリル酸を得るようにする。なお、上流側触媒  
粒子を反応器内の管束部の各管に充填した第1の多管式  
反応器内にて、上記メタクロレイン含有ガスの生成を行  
い、続く下流側触媒粒子を反応器内の管束部の各管に充  
填した第2の多管式反応器内にて、メタクリル酸の生成  
を行う場合には、該第2の多管式反応器への供給ガスと  
して、上記メタクロレイン含有ガスに、必要に応じて、  
2次空気、2次酸素または水蒸気を追加してなる混合ガ  
スを用いてもよい。その際の反応条件についても、上記  
チャンバBでの反応条件と同じ範囲で行うことができ  
る。

【0106】以上が、本発明の(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレインの製造方法の好適な実施形態として、反応器胴内が遮蔽板で上下に仕切られ、2つのチャンバを形成し、各チャンバが独立して熱媒が循環できるようにしてなる反応器を用いる場合の例であるが、本発明がこれらに制限されるべきものではなく、反応器が一室の場合において原料ガスがダウンフローで、熱媒がアップフローまたはダウンフローな場合や、原料ガスがアップフローで、熱媒がアップフローまたはダウンフローな場合など、従来公知の各種使用形態に適用できるものである。なお、反応室が一室の場合にも、上述したように、反応後に直ちに冷却(急冷)できるように反応管内に触媒粒子層と、不活性粒子層(冷却層)とを設けてもよいし、触媒粒子層と、空間層(空冷層)とを設けてもよいなど、特に制限されるべきものではない。

【0107】なお、本発明の多管式反応器を用いて、ベンゼンまたはブタン含有ガスを原料ガスとして公知の触媒および反応系によって無水マレイン酸を、キシレンおよび/またはナフタレン含有ガスを原料ガスとして公知の触媒および反応系によって無水フタル酸を製造することもできる。

【0108】

【実施例】以下、本発明の実施例により具体的に説明する。

【0109】前段用の触媒粒子の製造例

純水150mlを加熱攪拌しながらモリブデン酸アンモニウム100kg、パラタングステン酸アンモニウム6.3kgおよび硝酸ニッケル13.7kgを溶解した。この液に別に硝酸コバルト68.7kgを100リットルの純水に、硝酸第二鉄19kgを30リットルの純水に、硝酸ビスマス27.5kgを濃硝酸6リットルを加えた純水30リットルに溶解させた後、混合して調製した硝酸塩水溶液を滴下した。引き続き20質量%シリカゲル溶液14.2kgおよび硝酸カリウム0.29kgを15リットルの純水に溶解した溶液を加えた。このようにして得られた懸濁液を加熱攪拌して蒸発乾固した後、乾燥粉碎した。得られた粉体を直径5mm±10%×円柱の高さ7mm±10%の円柱状に成型し、460℃で6時間空気流通下焼成して、前段用の触媒粒子を得た。これを繰り返すことで所定の触媒量を得た。該前段用の触媒粒子に用いられてなる触媒材料のモル組成は、 $\text{Mo}_{0.1}$ 、 $\text{Bi}_1$ 、 $\text{Fe}_1$ 、 $\text{Co}_1$ 、 $\text{Ni}_1$ 、 $\text{W}_{0.1}$ 、 $\text{Si}_1$ 、 $\text{K}_{0.05}$ であった。

【0110】後段用の触媒粒子の製造例

純水500リットルを加熱、攪拌しながらモリブデン酸アンモニウム100kg、パラタングステン酸アンモニウム12.7kgおよびメタバナジン酸アンモニウム27.6kgを添加・溶解させた。この液に、別に硝酸銅20.5kgおよび三酸化アンチモン1.4kgを純水

50リットルに添加した液を加えた。更に、この混合液に粒径5mm±10%のシリカアルミナ担体粒子350kgを加え、蒸発乾固させて触媒成分を担体に担持させた後、400℃で6時間焼成し、後段用の触媒粒子とした。これを繰り返すことで所定の触媒量を得た。該後段用の触媒粒子に用いられてなる触媒材料のモル組成は、 $\text{Mo}_{0.1}$ 、 $\text{V}_{0.05}$ 、 $\text{W}_{0.05}$ 、 $\text{Cu}_{0.1}$ 、 $\text{Sb}_{0.1}$ であった。

【0111】不活性粒子

本実施例では、不活性粒子として、外径6mm±0.5mm、高さ6mm±0.5mmのSUS製ラシヒリング(岩尾磁器株式会社製、商品名ラシヒリング)を使用した。

【0112】実施例1

全長6500mm、内径25mmの鋼鉄製の反応管を有し、中間管板(遮蔽板)がその中間の高さにある堅型単管式反応器を用いた。それぞれの反応管には、以下の充填方法で下から順に前段触媒粒子、不活性粒子および後段触媒粒子を充填した。

【0113】(充填方法) 反応管14本分が同一容量となるように、前段触媒粒子、不活性粒子、後段触媒粒子のそれぞれを袋に小分けした。温度計装置のない反応管については、全量充填し、温度計装置のある反応管については、温度計装置のない反応管の平均層長と同一層長になるように充填した。容量測定は、樹脂製計量容器により行った。また、固体粒子層長は、上部からメジャーで測定した。さらに、固体粒子層圧力損失は、差圧計により行った。

【0114】(反応管No. 1~3) 反応管に、小分けした前段触媒粒子の全量を充填し、層長と空気15NL/minで通風した際の圧力損失を測定した。続いて、不活性粒子、後段触媒粒子の順で充填し、同様に層長と圧力損失を測定した。

【0115】(反応管No. 4) 外径1mmの温度計に振れ止め手段として図3に示すように振れ止め部材を温度計に設置し、反応管に下部から800mmの位置に設置した(なお、ここでいう温度計の位置とは、温度計装置の先端部の温度検出部という。以下、同様である。)。その後、反応管No. 1~3の平均層長になるように、充填時間を反応管No. 1~3の充填時間の平均値よりも若干長めにして同様の作業を行った。充填結果を下記表1に示す。圧力損失は、反応管No. 1~3の平均値と同じになった。

【0116】(反応) 次に、反応管No. 1~4について、プロピレンの酸化反応によるアクリル酸の合成を行った。原料ガス組成は、プロピレン7.0体積%、酸素12.6体積%、水蒸気10.0体積%、窒素70.4体積%とし、原料ガスの風量(供給流量)は、前段触媒粒子に対して空間速度が1600h<sup>-1</sup>となるように設定した。また、前段反応温度(反応器前段熱媒入口温度)を315℃、後段反応温度(反応器後段熱媒入口温



度)を275℃になるように維持した。

【0117】反応の結果、表1に示すように反応管No. 1~3とNo. 4のプロピレン反応率、アクリル酸選択率は、ほぼ同じになり、前段の触媒粒子層温度を測定できた。

#### 【0118】実施例2

振れ止め手段のある外径4mm、内径3mm、長さ2900mm(反応管下端からの長さ)の保護管を下部から反応管No. 5に挿管し、その保護管の中に外径1mmの温度計を設置した以外は、前段触媒粒子の充填時間を反応管No. 1~3の充填時間の平均値よりも大幅に長くすることにより、反応管No. 1~3の圧力損失の平均値と反応管No. 5の圧力損失とが実質的に同じに充填できた。実施例1と同様の反応を行うと、下記表1に示すように、実施例1とほぼ同様の反応結果、触媒粒子層温度になった。

#### 【0119】比較例1

反応管No. 6で前段触媒粒子の充填時間を反応管No. 1~3の充填時間の平均値よりも短くし、反応管No. 1~3の前段触媒粒子圧力損失の平均値と反応管No. 5の前段触媒粒子圧力損失とを実質的に同一にする設定を行わなかった以外は、実施例2と同様に充填し、反応を行った。下記表1に示すように圧力損失、触媒粒子層温度、プロピレン反応率、アクリル酸選択率ともに、実施例2に比してすべて低くなった。

#### 【0120】実施例3

反応管No. 7で保護管の外径を10mm、内径を9mmとし、前段触媒粒子の充填時間を長くした以外は、実施例2と同様に充填し、反応を行った。下記表1に示すように実施例2とほぼ同様の圧力損失、反応結果、触媒粒子層温度になった。

#### 【0121】比較例2

反応管No. 8で保護管の外径を12mm、内径を11mmとし、前段触媒粒子の充填時間を反応管No. 1~3の平均値よりも長くした以外は、実施例2と同様に充填し、反応を行った。下記表1に示すように圧力損失、触媒粒子層温度、プロピレン反応率、アクリル酸選択率ともに、実施例2に比してすべて低くなった。

#### 【0122】実施例4

反応管No. 9で保護管の振れ止め手段をなしにした以外は、実施例2と同様に充填し、反応を行った。下記表

1に示すように圧力損失、プロピレン反応率、アクリル酸選択率は、実施例2とほぼ同様の結果になったが、触媒粒子層温度が低くなった。

#### 【0123】実施例5

反応管No. 10で振れ止め手段のある外径1mmの温度計を反応管下部からではなく、上部から2200mmに設置した以外は、実施例1の反応管No. 4と同様に充填し、反応を行った。下記表1に示すように圧力損失、プロピレン反応率、アクリル酸選択率は、ほぼ同様の結果になり、後段触媒粒子の温度を測定することができた。

#### 【0124】実施例6

振れ止め手段のある外径4mm、内径3mm、長さ3000mm(反応管上端からの長さ)の保護管を反応管No. 11に上部から挿管し、その保護管の中に外径1mmの温度計を設置し、後段触媒粒子の充填時間を長くした以外は、実施例5と同様に充填し、反応を行った。下記表1に示すように、実施例5とほぼ同様の反応結果、触媒粒子層温度になった。

#### 【0125】比較例3

反応管No. 12で、後段触媒粒子の充填時間を短くした以外は、反応管No. 11と同様に充填し、反応を行った。下記表1に示すように圧力損失、触媒粒子層温度、プロピレン反応率、アクリル酸選択率ともに、実施例5に比してすべて低くなった。

#### 【0126】実施例7

反応管No. 13で保護管の外径を10mm、内径を9mmとし、後段触媒粒子の充填時間を長くした以外は、実施例6と同様に充填し、反応を行った。下記表1に示すように、実施例5とほぼ同様の圧力損失、反応結果、触媒粒子層温度になった。

#### 【0127】比較例4

反応管No. 14で保護管の外径を12mm、内径を11mmとし、後段触媒粒子の充填時間を長くした以外は、実施例6と同様に充填し、反応を行った。下記表1に示すように圧力損失、触媒粒子層温度、プロピレン反応率、アクリル酸選択率ともに、実施例5に比してすべて低くなった。

#### 【0128】

#### 【表1】

	実施例 1										比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例
	1	2	3	1~3 平均	4	25	25	25	25	25							
反応管 No.																	
反応管内径 (mm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
温度計設置																	
保護管	無し	無し	無し		無し	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
振れ止め																	
保護管長さ (mm)																	
外径 (mm)																	
測定位置 (mm)																	
充填結果																	
充填時間																	
前段触媒 (s)	92	88	93	91	102	572	78	883	1320	558	91	88	94	92	89	89	89
不活性物質 (s)	25	27	23	25	26	28	25	26	25	27	26	23	25	26	26	26	26
後段触媒 (s)	61	55	57	58	60	63	56	62	59	61	68	47	55	58	58	58	58
前段触媒 (mm)	2305	2310	2385	2303	2303	2303	2303	2303	2303	2303	2303	2303	2303	2303	2303	2303	2303
不活性物質 (mm)	555	555	560	557	557	557	557	557	557	557	557	557	557	557	557	557	557
後段触媒 (mm)	2500	2515	2510	2508	2508	2508	2508	2508	2508	2508	2508	2508	2508	2508	2508	2508	2508
前段触媒 (kPa)	2.90	2.85	2.94	2.90	2.88	2.81	2.28	2.75	2.13	2.75	2.95	2.83	2.88	2.92	2.89	2.89	2.89
Total (kPa)	5.55	5.42	5.47	5.48	5.48	5.32	4.83	5.31	4.72	5.38	5.61	5.33	4.78	5.27	4.68	4.68	4.68
反応結果																	
反応温度 前段 (°C)	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315
反応温度 後段 (°C)	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275
前段触媒層温度 (°C)																	
後段触媒層温度 (°C)																	
プロピレン反応率 (%)	97.5	97.3	97.2		97.3	97.4	96.7	97.2	96.5	97.3	97.4	97.3	97.3	97.5	97.3	97.3	97.3
アクリル酸反応率 (%)	90.5	90.6	90.2		90.4	90.4	89.7	90.3	89.3	90.5	90.4	90.2	88.7	90.1	88.3	88.3	88.3

【0129】上記表1の結果から明らかなように、本発明によって、温度計装置のある反応管においても、通常の反応管と同等の反応を達成することができ、触媒粒子層温度を測定できることが確認できた。

【0130】

【発明の効果】本発明に係る多管式反応器では、固体粒子層の温度を正確に測定できる多管式反応器およびその

反応器を用いた（メタ）アクリル酸および／または（メタ）アクロレインの製造方法であって、圧力損失の調整用に小粒粒子などの固体粒子を入れる必要もなく充填時間を削減でき、すべての反応管の径を同一にすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る多管式反応器において、計測用

29

反応管に設置する温度計装置の好適なタイプの実施形態として、可動式の温度計装置と、固定式の温度計装置とを、反応器胴内を遮蔽板で仕切り、上下2つのチャンバを形成し、反応器上部から各タイプの温度計装置を計測用反応管内に設置した様子を模式的に表した断面概略図である。

【図2】 本発明に係る多管式反応器において、計測用反応管に設置する温度計装置の好適なタイプの実施形態として、可動式の温度計装置と、固定式の温度計装置とを、反応器胴内を遮蔽板で仕切り、上下2つのチャンバを形成し、反応器下部から各タイプの温度計装置を計測用反応管内に設置した様子を模式的に表した断面概略図である。

【図3】 本発明に係る多管式反応器において、計測用反応管に設置する温度計装置の好適な実施形態として、該温度計装置に振れ止め手段を設けてなる様子を模式的に表した概略図であり、図3(a)は、振れ止め手段としてワイヤを用いた例であり、図3(b)は、Tube(反応管または保護管)内径より若干短い板材を用いた例であり、図3(c)は、Tube内径より若干短い十字型板材を用いた例である。

【図4】 本発明に係る多管式反応器において、計測用反応管に設置する温度計装置の好適な実施形態として、該温度計装置を挿管した保護管に振れ止め手段を設けてなる様子を模式的に表した概略図であり、図4(a)

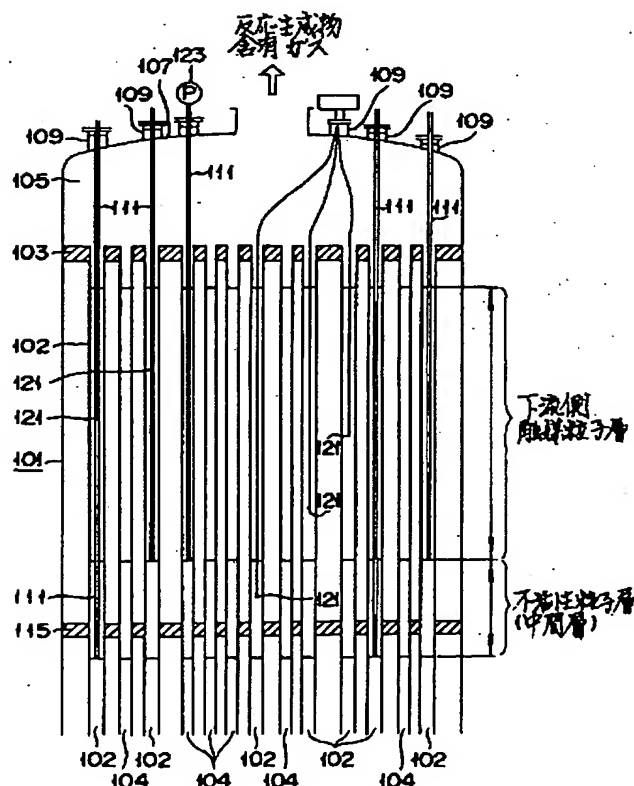
30

は、振れ止め手段としてワイヤを用い、かつ該温度計装置を挿管した保護管の固体粒子内先端側にスリット形状部を設けた例であり、図4(b)は、振れ止め手段としてワイヤを用い、かつ該温度計装置を挿管した保護管の固体粒子内先端側にノッチ形状部を設けた例である。

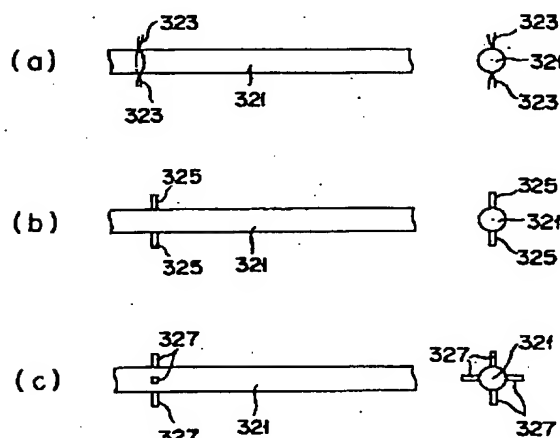
【符号の説明】

- 101、201…多管式反応管、
- 102、202…計測用反応管、
- 103…上部固定管板、
- 104、204…非計測用反応管、
- 105、205…仕切室、
- 107…上部胴鏡、
- 109、209…ノズル部、
- 111、211、411…保護管、
- 115、215…遮蔽板(中間管板)、
- 121、221、321…温度計装置、
- 123、223…圧力計装置、
- 203…下部固定管板、
- 207…下部胴鏡、
- 323、423…振れ止め部材(ワイヤ)、
- 325…振れ止め部材(板材)、
- 327…振れ止め部材(十字型板材)、
- 431…スリット形状部、
- 433…ノッチ形状部。

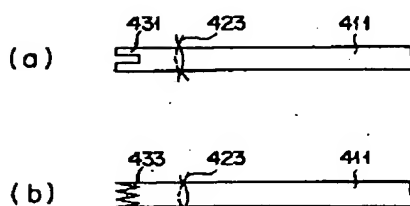
【図1】



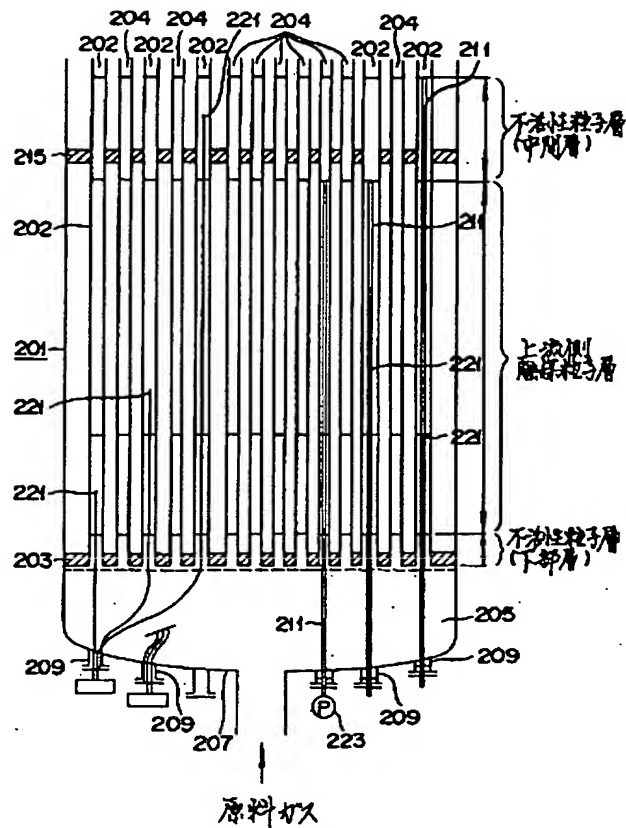
【図3】



【図4】



【図 2】



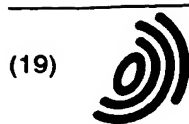
フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C 51/25		C 0 7 C 51/25	
57/05		57/05	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(72) 発明者 中原 整  
 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
 1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 笠谷 直人  
 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
 1 株式会社日本触媒内

Fターム (参考) 4G070 AA01 AB06 BB02 BB06 CB05  
 CB17 CC01 DA21 DA23  
 4G075 AA03 AA45 AA62 AA63 BA06  
 BD04 BD14 CA02 CA54  
 4H006 AA04 AB46 AC46 BA82 BC13  
 BD81 BS10  
 4H039 CA65 CC30



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 1 270 065 A1

(12)

## EUROPEAN PATENT APPLICATION

(43) Date of publication:  
02.01.2003 Bulletin 2003/01

(51) Int Cl.7: B01J 8/06, B01J 19/00

(21) Application number: 02254415.9

(22) Date of filing: 25.06.2002

(84) Designated Contracting States:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR  
Designated Extension States:  
AL LT LV MK RO SI

• Nishimura, Takeshi  
Himeji-shi, Hyogo 671-1263 (JP)  
• Nakahara, Sei  
Himeji-shi, Hyogo 671-1227 (JP)  
• Kasaya, Naoto  
Himeji-shi, Hyogo 671-1242 (JP)

(30) Priority: 26.06.2001 JP 2001193137

(71) Applicant: Nippon Shokubai Co., Ltd.  
Osaka-shi, Osaka 541-0043 (JP)

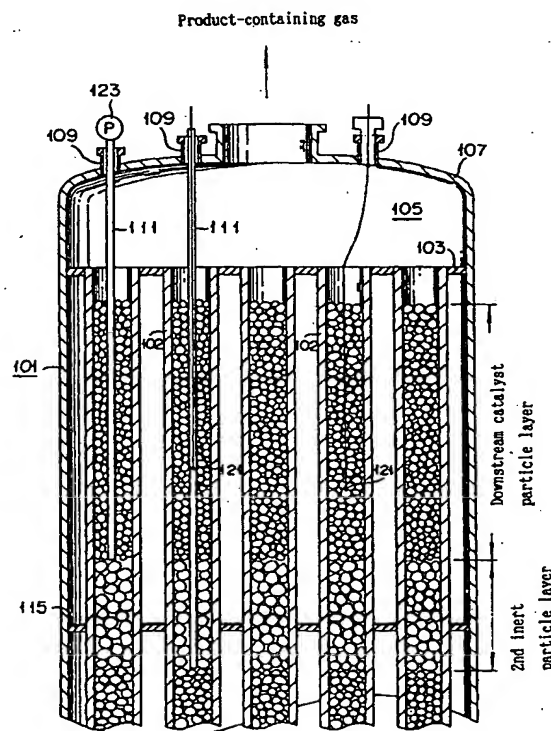
(74) Representative: Killin, Stephen James et al  
Venner, Shipley & Co.,  
20 Little Britain  
London EC1A 7DH (GB)

(72) Inventors:  
• Matsumoto, Yukihiko  
Kobe-shi, Hyogo 655-0035 (JP)

### (54) Apparatus for pressure and temperature measurements in tube reactors

(57) A shell-and-tube reactor including at least one reaction tube with a measuring means, substantially same solid particles being filled in the reaction tubes with or without the measuring means, a length of the filled solid particle layer, and a pressure drop thereof while passing a gas through the reaction tube, per each reaction tube, being substantially the same, respectively. By measuring the temperature of the catalyst particle layer, such a temperature as a representative can be grasped.

FIG. 1



EP 1 270 065 A1



**Description****BACKGROUND OF THE INVENTION****Field of the Invention:**

[0001] The present invention relates to a shell-and-tube heat exchanger type reactor filled with solid particles, and a method for producing (meth)acrylic acid and/or (meth)acrolein with the reactor.

**Description of Related Art:**

[0002] Exothermic reactions such as an oxidation reaction in an industrial scale are performed with shell-and-tube reactors filled with catalyst and inert particles. Here, a heat medium exists among the reaction tubes in the shell. Such a reactor is used in the field of chemical industry for example methods for producing phthalic anhydride from o-xylene, acrolein and/or acrylic acid from propylene or propane, and methacrolein and/or methacrylic acid from isobutylene.

[0003] Any evaluation of conditions of the shell-and-tube reactor filled with catalyst particles, the selectivity and conversion of the prescribed products is affected remarkably by the temperature along the reaction tubes. This temperature profile along the axis is measured with thermometers. The thermometer is inserted into the reaction tube in the case of fixing the thermometer itself at a prescribed point, on the other hand, a protective tube for the thermometer is usually in advance inserted into the reaction tube and then the thermometer is inserted into the protective tube in the case of measuring the temperature profile while moving the thermometer along the axis.

[0004] However, such a thermometer has a drawback that the thermometer occupies a certain volume in the reaction tube, hence a pressure profile along the axis is generally affected, and accordingly behavior for the pressure drop of the reaction tube in which the thermometer is placed is allowed to change. In the meantime, it is important for temperature measurement to be conducted at a representative reaction tube or more. The reaction process in the reaction tube with thermometers is required to be coincide with the reaction process of the reaction tubes without thermometers.

[0005] JP-A-10-309457 describes, in order to fulfill such a problem and requirement, a shell-and-tube reactor including at least two same reaction tubes filled with solid particles and at least one reaction tube has a thermometer wherein both the ratio of the solid particle weight to free cross sectional area, per each reaction tube, and the pressure drops measured by means of inert a gas which is laterally introduced in proportion to the free cross section are coincidental, respectively, in the whole reaction tube.

[0006] In accordance with the above reactor, when the reaction tubes are filled in such a way that the ratio of the solid particle weight to the free sectional area and the pressure drop at the supplying a gas to the filled layer are coincidental, respectively, the temperature can be accurately measured even in the reaction tube in which the thermometer is inserted.

[0007] However, several kinds of solid particles with different particle sizes are necessary so as to fill the reaction tubes with smaller particles than the solid particles filled, for controlling the pressure drop.

[0008] Though sequential changes of pressure drops at solid particle layers in operations is very valuable for obtain the conditions of solid particles, the same problem as the thermometer is in the case of setting pressure measuring devices into the reaction tubes.

**SUMMARY OF THE INVENTION**

[0009] An object of the present invention to provide a shell-and-tube reactor with reaction tubes equipped with or without a thermometer and/or a pressure measuring device (hereinafter it is simply referred to as "measuring means"), which are capable of accurately grasping the temperature and pressure of the solid particle layer for the whole reaction tube by means of measuring the temperature and pressure of the solid particle layer in the reaction tube in which the measuring means is equipped, and a method for producing (meth)acrylic acid and/or (meth)acrolein with the above shell-and-tube reactor.

[0010] In view of the above problems, we have diligently investigated shell-and-tube reactors wherein a measuring means is equipped in at least one reaction tube, and a method for producing (meth) acrylic acid and/or (meth) acrolein with the above shell-and-tube reactor. As a result, we have found that temperature or pressure measurement can be performed in at least one reaction tube as the representative for the whole reaction tube by preparing substantially the same solid particles for reaction tubes with or without measuring means, changing the filling time for the reaction tubes with or without the measuring means in such a way that the filled length of the solid particle in each reaction tube is coincidental, and controlling the pressure drop of the solid particle layer in supplying the gas in each reaction tube to be substantially coincidental. The present invention has been achieved.

[0011] The present invention relates to a shell-and-tube reactor having a measuring means equipped in at least one

reaction tube, in which substantially the same solid particles are filled in the reaction tubes with or without the measuring means, the solid particle layer length in each reaction tube and pressure drop of the solid particle layer in supplying a gas are substantially coincidental, respectively.

[0012] Further, the present invention relates to a method for producing (meth) acrylic acid and/or (meth) acrolein with the above shell-and-tube reactor.

[0013] In accordance with the present reactor, it can measure the temperature and pressure drop of the solid particle layer accurately.

[0014] In accordance with the present reactor, it does not need smaller solid particles for controlling the pressure drop so as to cut the filling time.

[0015] In accordance with the present method, high conversion and selectivity to the objective products can be attained.

[0016] The above and other objects, features and advantages of the present invention will become clear from the following description of the preferred embodiments.

## BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS

[0017] The accompanying drawing incorporated in and forming a part of the specification, illustrates several aspects of the present invention, and together with the description serve to explain the principles of the invention. In the drawings:

Fig. 1 is a summarized partial cross section of the shell-and-tube reactor of the present invention having the reaction tubes equipped with movable or fixed thermometers, respectively, inserted through the top of the reactor;  
 Fig. 2 is a summarized partial cross section of the shell-and-tube reactor of the present invention having the reaction tubes equipped with movable and fixed thermometers, respectively, inserted through the bottom of the reactor;  
 Fig. 3 is a summarized figure wherein swing-preventing means are equipped with the thermometers; Fig. 3A is a front view, Fig. 3D is a side view, wherein a wire is used as the swing-preventing means, respectively; Fig. 3B is a front view, Fig. 3E is a side view, wherein a slight shorter plate material than the inner diameter of the reaction or protective tube is used, respectively; and Fig. 3C is a front view, Fig. 3F is a side view, wherein a slight shorter cross-plate material than the inner diameter of the reaction or protective tube is used, respectively; and  
 Fig. 4 is a summarized figure wherein swing-preventing means are equipped with the pressure protective tubes; Fig. 4 is a front view wherein a wire is used as the swing-preventing means, and the protective tube's tip has a slit shape, and Fig. 4B is a front view wherein a wire is used as the swing-preventing means, and the protective tube's tip has a notch shape.

## DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

[0018] Now, a preferred embodiment of the present invention will be explained using a thermometer as the measuring means. This manner is also performed using a pressure measuring device or pressure gage. The present invention is not restricted to the thermometer.

[0019] The shell-and-tube reactor of the present invention is characterized in that a thermometer is provided in at least one reaction tube, substantially the same solid particles are filled in the reaction tubes with or without the thermometer, the length of solid particle layers in each reaction tube and the pressure drop of solid particle layers supplying a gas such as air are substantially coincidental, respectively. The reaction process in the reaction tube with the thermometer can be equal to the reaction process in the reaction tube without the thermometer, so that the temperature can be measured for catalyst particle layers as the representative reaction tube equipped with the thermometer or more. In this method, no smaller particles are mixed, and thus the filling time can be reduced. Furthermore, all reaction tubes can be equal regarding the inside diameter of reaction tubes.

[0020] Suitable shell-and-tube reactors may include conventional reactors in that solid particles such as catalyst or inert or inactive particles can be filled into the reaction tubes, but for example include a single-reactor, and tandem. In the reactor, raw material gases are passed through each reaction tube filled with solid particles, on the other hand a heat-medium (shell side fluid) is flowed through the gap among the reaction tubes so as to remove heat from or supply to the reaction tubes.

[0021] In the present shell-and-tube reactor, the shell may be divided with a tube sheet into pluralities, for example two, of chambers. In each chamber, a heat medium may be independently circulated. In the top and bottom chambers, a first reaction is performed in one, and sequentially a second reaction is performed in the other. In this case, in the reaction tubes are filled the first catalyst particles corresponding to the first reaction and the second catalyst particles corresponding to the second reaction. The present reactor is advantageous in that the heat medium of different kinds of type, temperature, and flow rate per a chamber can be circulated, and thus different kinds of reaction per a chamber

can be controlled.

[0022] The installation manner of reaction tubes to the shell-and-tube reactor is not restricted, but appropriately determined depending upon the number, arrangement, length, diameter of reaction tubes, the design of inlet or outlet area between reaction mediums (it may be referred to as "tube side fluid".) and heat mediums (it may be referred to as "shell side fluid".), volume of the heat medium to be circulated, and the flow-direction of the heat medium (for example parallel or counter flow against the flow direction of the reaction medium).

[0023] The inside diameter of reaction tubes with the thermometer (hereinafter it may be referred to as "measuring reaction tube".) may be, or not, the same as the inside diameter of reaction tubes without thermometers (hereinafter it may be referred to as "non-measuring reaction tube".). It is preferred to be the same in view of that the conventional reactor including reaction tubes can be used, it prevents the inside diameter of measuring reaction tubes from becoming large, it prevents the reactor from becoming large, and it prevents an increase in costs.

[0024] The number of the reaction tubes is generally in the range of 3,000 to 30,000 pieces, the inside diameter thereof generally in the range of 15 to 50 mm, and the length thereof generally in the range of 2,000 to 10,000 mm in an industrial scale. A measuring reaction tube is at least one among them, but the ratio thereof preferably in the range of 0.05 to 2%, and most preferably in the range of 0.1 to 1%, based on the total number in the reactor. Measuring reaction tubes are preferably uniformly arranged in the shell so as to accurately grasp the temperature profile of the whole reaction tube.

[0025] Substantially the same solid particles are filled into the measuring and non-measuring reaction tubes. This is because the length and pressure drop of the solid particle layer in supplying the gas are set to be substantially the same, respectively, by changing the filling speed or filling time of solid particles into the measuring or non-measuring reaction tubes. To use substantially the same solid particles are very advantageous in view of omitting times and equipment for producing several types and kinds of solid particles for controlling pressure drop and mixing these particles uniformly.

[0026] The term "substantially the same", which is used for the solid particles, in the present invention means solid particles belonging to the same quality standard. As the quality standard, for example appearance, composition, particle size, true specific gravity, bulk specific gravity, and strength after falling are cited. In the case of mixing plurality of solid particles, the respective is within  $\pm 20\%$  based on the set-point in weight.

[0027] In the present invention, the filling substantially the same solid particles into the measuring and non-measuring reaction tubes may be that for example, as set forth below, the reaction tube is divided into three blocks, A, B and C, in axial direction, and then three types of substantially the same solid particles A, B and C are filled per each block. More than two types, particle size or shape, of solid particles may be used unless it regulate pressure drop.

[0028] Suitable solid particles usually include catalyst particles made of catalyst materials as well as inert particles made of inert materials, which do not react with the raw materials and products. Here, the catalyst particle generally include non-deposited type catalysts or catalysts wherein a carrier is covered with catalyst components, and preferably two more catalyst particles and a combination of the inert particle and catalyst particle. Here, the combination means a combination of one or more of the inert particles and one or more of the catalyst particles.

[0029] The combination of solid particles depends upon reaction. The reaction in the shell-and-tube reactor is not restricted, but includes the conventional reactions of exothermal and endothermal reactions. Concretely, an oxidation reaction, a dehydrogenation, a hydrogenation, an oxidative dehydrogenation are cited. The oxidation reaction is particularly cited such as phthalic anhydride from o-xylene, acrolein from propylene, acrylic acid from propylene and/or acrolein, and methacrylic acid from methacrolein. This oxidation reaction is a heterogeneous catalyst reaction, which is performed in the presence of catalyst particles as the solid particle. The reaction performed in the shell-and-tube reactor of the present invention is thus suitable for gas-phase catalytic oxidation reaction.

[0030] Shapes of the catalyst particles are not restricted, but include for example sphere, column, cylindrical, Raschig ring and ring, and preferably cylindrical or Raschig ring in view of increasing the catalyst activity area per unit volume thereof.

[0031] The size of catalyst particles is not directly defined since it depends upon the retention time of reaction gases, pressure drop, the inside diameters of non-measuring and measuring reaction tubes, the structure and shape of catalyst particles, but for example in the range of 1 to 20 mm, preferably in the range of 2 to 15 mm, and most preferably in the range of 3 to 10 mm. If the size is less than 1 mm, a consecutive reaction increases, thus the yield of objective products is apt to decrease, and the pressure drop will increase. Adversely, if the size is more than 20 mm, the yield of objective products is apt to decrease since the contact efficiency of the catalyst particles and reaction gases drops. Here, the size of catalyst particles means diameter in the case of for example sphere and column, outer diameter in the case of ring, and a mean of the major axis and minor axis in the case of ellipses.

[0032] As the molding method of the catalyst particle, it may be appropriately molded depending upon the structure or shape of the catalyst particles, but for example cited deposition, extrusion and tablet making. In addition, the deposition of refractory inorganic carriers with suitable catalyst materials may be cited.

[0033] As the inert particle or inert refractory substance, it may be cited particles inert for raw material gases and

products.

[0034] As the shape of inert particles, it may be cited for example sphere, column, cylindrical, wire netting, plate type shape. Also goods on the market may be cited such as Raschig ring, interlock saddle, bell saddle, ceramic ball, macmahorn, and Dickson. Suitable examples of the inert refractory substance may include  $\alpha$ -alumina, alundum, mullite,

[0035] The size of the inert particles is not directly defined since it depends upon the cooling efficiency of reaction gases including polymerizable materials in a high temperature by means of the inert particles, the inside diameter of reaction tubes, and the structure of shape of inert particles, but usually in the range of 1 to 20 mm, preferably in the range of 2 to 16 mm, and most preferably in the range of 3 to 12 mm. If the size is less than 1 mm, solid materials and sublimate in the gas are apt to close the tubing, and the pressure drop increases. Adversely, if the size exceeds 20 mm, heat-efficiency lowers not to achieve cooling or heating. Here, the size of inert particles means diameter in the case of for example sphere and column, outer diameter in the case of ring, and a mean of the major axis and minor axis in the case of ellipses.

[0036] By the term "substantially the same" regarding the length of solid particle layers per each reaction tube, is meant within  $\pm 10\%$ , and preferably within  $\pm 4\%$ , based on the mean length of the solid particle layers.

[0037] By the term "substantially the same" regarding pressure drop of solid particle layers in supplying the gas into the reaction tube, is meant within  $\pm 10\%$ , and preferably within  $\pm 4\%$ , based on the mean pressure drop of solid particle layers. In the case of sequentially filling plurality of solid particles into the reaction tubes in layers, the length and pressure drop are set to be substantially the same, respectively, per corresponding filled layers.

[0038] Solid particles are filled into the reaction tubes as follows (Steps 1 to 7):

Step 1: Solid particles are divided per each reaction tube based on volume. The divided solid particles are filled into the respective non-measuring reaction tube in the range of 15 to 100 sec. per one liter of the divided solid particles. The filling is usually performed by means of a filling machine not to be dispersed on the filling speed per each reaction tube.

Step 2: The length and the pressure drop of filled layers are measured.

Step 3: The value of the length should be within  $\pm 10\%$ , preferably  $\pm 4\%$ , based on the mean value thereof. If at least one of the values is beyond the above range, all of the filled solid particles are withdrawn from the reaction tubes, and re-filling is performed if necessary by changing the filling speed. The length is measured with a measure or the like.

Step 4: The value of the pressure loss should be within  $\pm 10\%$ , preferably  $\pm 4\%$ , based on the mean value thereof. If at least one of the values is beyond the above range, all of the filled solid particles are withdrawn from the reaction tubes, and re-filling is performed if necessary by changing the filling speed. The pressure drop is measured at an inlet or outlet by a pressure measuring device while supplying a prescribed amount of gases such as air.

Step 5: A thermometer is set at a prescribed point per each measuring reaction tube. The prescribed point means the point at which the detection part of thermometers is set in the reaction tube in the case of a fixing thermometer, and the points at which the tip of a protective tube for thermometers exists in the reaction tube and at which the detection part of thermometers is set in the reaction tube in the case of a movable thermometer.

Step 6: The divided solid particles are filled slowly into measuring reaction tubes per each reaction tube to roughly the same point, preferably to the same point, of the mean value of filled layers for the non-measuring reaction tubes (at the point wherein the mean value within  $\pm 10\%$ , preferably the mean value within  $\pm 4\%$ ). In this case, the filling per liter of the solid particles is performed for a period of time 1.0 to 50 times, preferably 1.5 to 40 times, especially 2 to 30 times, compared to the filling time of the non-measuring reaction tubes. The solid particles may be manually filled usually or by a filling machine, which speeds can be changeable, though several kinds of thermometers are inserted into the reaction tubes.

Step 7: The value of the pressure drop should be set within  $\pm 10\%$ , preferably  $\pm 4\%$ , based on the mean value of pressure drops of the non-measuring reaction tubes. If at least one of the values is beyond the above range, all of the filled solid particles are withdrawn from the reaction tubes, and re-filling is performed if necessary by changing the filling speed.

[0039] The thermometer to be used in the measuring reaction tubes is not restricted, but includes the conventional thermometers such as thermocouple and resistance thermometers. Now, setting methods of two representative thermometers will be explained with referring to the drawings.

[0040] A first type is a movable thermometer, the detector of which can be freely movable along with the axis of the reaction tube (see Figs. 1 and 2).

[0041] A second type is a fixing thermometer, the detector of which is fixed at a certain point in the reaction tube (see Figs. 1 and 2). The detector may be one, but pluralities of detectors may be set at different axial points in the reaction tube so as to gain information of a temperature profile along with the reaction tube axis.

[0042] Protective means such as a protective tube and a cover for protection may be set in the reaction tubes in any of two types of thermometers so as to prevent the thermometer from friction and shock by means of function of the thermometer in the reaction tube and the solid particles in the case of filling of the solid particles, and routine or special removing and packing thereof.

[0043] The outer diameter of thermometers including a protective tube is as small as possible not to affect the reaction, but for example not more than 10 mm, preferably not more than 6 mm. If the diameter exceeds 10 mm, it becomes difficult for the pressure drop of the measuring reaction tube to coincide with that of the non-measuring reaction tube. The inside diameter of the reaction tubes is usually in the range of 15 to 50 mm so as to improve the heat efficiency of the catalyst layer and heat medium. If the outer diameter of thermometers grows so large, the gap between the reaction tube and thermometer reduces, thereby the condition of the filled solid particles changes.

[0044] Fig. 1 is a partially sectional view of a shell-and-tube reactor of the present invention illustrating that movable and fixing thermometers are set in the reaction tubes, respectively, which thermometers are led from the top of the reactor. Fig. 2 is a partially sectional view of a shell-and-tube reactor of the present invention illustrating that movable and fixing thermometers are set in the reaction tubes, respectively, which temperatures are led from the bottom of the reactor.

[0045] In the case of measuring temperatures at upper places of the intermediate tube sheet 115, a protective tube 111 is introduced from the top of the reactor 101 (Fig. 1). Adversely, in measuring temperatures at lower places of the intermediate tube sheet 215, a protective tube 211 is introduced from the bottom of the reactor 201 (Fig. 2). They insert preferably nearby the intermediate tube sheet 115, 215, respectively, not to adverse affect the filling by means of introduction of the protective tube.

[0046] As shown in Figs. 1 and 2, such protective tubes 111, 211 are passed through nozzles for measuring temperatures equipped with an upper shell head 107 or a lower shell head 207 of a shell-and-tube reactor 101, 201; partition rooms 105, 205; and inserted into reaction tubes 102, 202 fixed to the upper fixing tube sheet 103 or the lower fixing tube sheet 203, respectively. They insert nearby the intermediate tube sheets 115, 215, respectively. The protective tubes 111, 211 may pass through the opposite shell head, or one tips of the protective tubes are stopped at far tube sheets, closed, and set at prescribed points, respectively.

[0047] The movable thermometers 121, 221 are inserted, for example as shown in Figs. 1 and 2, through nozzles 109, 209 into measuring reaction tubes 102, 202, preferably protective tubes 111, 211 to the intermediate tube sheets 115, 215. The thermometers 121, 221 are universally movable along with the axial directions of the reaction tubes 102, 202.

[0048] One or more wiring materials of the fixing thermometers are gathered and fixed at the nozzle. Further, a switch lid at which the wiring materials are got on and off freely and with a sealing structure may be adopted to the nozzles so as to prevent the air outside from invading into the partition room. This can be also applied to the movable thermometer.

[0049] Further, a swing-preventing means is installed preferably in the movable reaction tube, for preventing the horizontal swing or deflection of the thermometer, in particular the detector thereof, against the axis of the reaction tube or protective tube, or the warp thereof. The thermometer is desired to be positioned at the center of the vertical reaction or protective tube in both stationary and moving states by means of the swing-preventing means so as to exclude the adverse effects of the temperature profile to the horizontal direction of the reaction tube.

[0050] This means may be applied to the protective tube, i.e., such a means is equipped outside of the protective tube.

[0051] As the swing-preventing means, it may be cited a structure that being simple, does not give adverse effects to filling of the solid particles, and small not to reduce the space of reaction tubes too large, but concretely the conventional one.

[0052] Fig. 3 are views showing swing-preventing means attached to the thermometers; Fig. 3A is a front view of a wire as the swing-preventing means, Fig. 3D is a side view of the wire; Fig. 3B is a front view of a plate material slight less than the inside diameter of the reaction or protective tube, Fig. 3E is a side view of the plate material; Fig. 3C is a front view of a cross plate material slight less than the inside diameter of the reaction or protective tube, and Fig. 3F is a side view of the cross plate material.

[0053] As shown in Fig. 3, it is cited the plate material 325 (Figs. 3B and 3E) and the cross plate material 327 (Figs. 3C and 3F), which are slight less than the inside diameter of the reaction or protective tube, as well as the wire, being about the same length as or less than the inside diameter of the reaction tube and vertically attached to the reaction tube at an appropriate intervals of the axial direction (Figs. 3A and 3C), and plural of needle projections attached to the cover of wiring material of the thermometer. One through 4 pieces of wires or plate materials are preferably attached to the thermometer vertically against the axis in the case of attaching the swing-preventing means to the wire material of the thermometer. More swing-preventing means at one place may be attached unless they do not disturb the filling of the solid particles. The swing-preventing means may be a structure of being easy to put on and take off from the thermometer if necessary, movable in the axial directions of the thermometer, and evolvable around the axis thereof.

[0054] Fig. 4 are views showing swing-preventing means attached to the protective tube for a pressure measuring



device; Fig. 4A is a front view of a wire as the swing-preventing means, attached to the protective tube, the tip thereof being a slit, and Fig. 4B is a front view of a wire as the swing-preventing means, attached to the protective tube, the tip thereof being a notch. As shown in Fig. 4, a slit 431 or notch 433 is preferably attached to the tip of protective tubes 411 to which the swing-preventing means 423 is attached. The shape is not restricted unless the solid particles block the protective tube. The attaching method of the swing-preventing means to the protective tube is repeated as the same method as shown in Fig. 3A.

[0055] The pressure measuring device can be attached in the similar way as the thermometer. The pressure measuring devices 123, 223 are set at the tip of the protective tube as shown in Figs. 1 and 2 to measure the pressure of the solid particle layer.

[0056] The method for producing (meth)acrylic acid and/or (meth) acrolein is performed by means of the present reactor.

[0057] Now, the present production method is explained by means of the reactor wherein the shell is divided into two through a tube sheet to form two chambers, and a heat medium is circulated through the chamber independently. However, the present invention is not restricted to this preferred embodiment.

[0058] The shell in the reactor has two chambers A and B divided through an intermediate tube sheet as shown in Figs. 1 and 2. A number of reaction tubes, including the measuring reaction tubes, are installed in the interior of a reaction chamber which has a circular cross section in horizontal. These reaction tubes are fastened at their upper ends to an upper tube sheet (Fig. 1) and at their lower ends to a lower tube sheet (Fig. 2) by a known method such as pipe expansion and/or welding technique. The shell of the reactor is horizontally partitioned with an intermediate tube sheet positioned substantially in the middle between the upper tube sheet and the lower tube sheet to form two chambers A (the upper side of the reactor) and B (the lower side of the reactor). Further, the reactor is preferably provided in the central part thereof with a pathway for advancing the heat medium upward from below without installation of the reaction tubes with a view to ensuring efficient transfer of the heat medium even in the central part.

[0059] The reaction tubes and the intermediate tube sheet are preferably made of the same material such as steel or iron in consideration of the possible expansion and contraction by heating and cooling.

[0060] In chambers A and B, donut, disc, and donut type baffle plates, for example, are alternately disposed so as to disperse the heat medium in the lateral direction and reduce the temperature distribution in the lateral direction.

[0061] The reaction tubes may be packed with a catalyst for the purpose of a reaction and enabled to utilize the catalyst as a fixed bed. In the production of acrylic acid by the reaction of two-step gas-phase catalytic oxidation of a propylene-containing gas, for example, oxidation catalysts generally used for producing acrolein by the reaction of gas-phase oxidation of a raw material gas containing propylene can be used as an upstream catalyst. A downstream catalyst is not particularly restricted, but may include, for example, oxidation catalysts generally used for producing acrylic acid by the gas-phase oxidation of a reaction gas mainly containing the acrolein obtained on the upstream by the method for two-step gas-phase catalytic oxidation.

[0062] The catalysts which form the upstream and downstream catalyst beds each do not need to be a unique catalyst. For example, several kinds of catalysts differing in activity may be sequentially packed or such catalysts, when necessary, may be diluted with an inert material such as an inert carrier. This fact holds true with other catalysts, which will be specifically described herein below.

[0063] Before the reaction tubes are packed with a catalyst, a metallic net or support plate is set at the bottom of the reaction tubes for preventing the catalyst from falling down. Before the catalyst is set, the reaction tubes, when necessary, are packed with a refractory substance inert to the reaction and then packed with the upstream catalyst. Then, they are packed with the downstream catalyst. An inert refractory substance or inert particle may be interposed between the upstream and downstream catalysts.

[0064] On the lower part of chamber B, may be filled an inert refractory substance to form a first inert particle layer, filled an upstream catalyst on the first inert particle layer to form an upstream catalyst particle layer, filled an inert refractory substance from the upper part of the upstream catalyst through the intermediate tube sheet to the entrance portion of chamber A to form a second inert particle layer, and then filled a downstream catalyst deposited in the remaining region of chamber A to form a downstream catalyst particle layer. When the temperature of chamber B is higher than that of chamber A, for example, the raw material gas is partially oxidized by the upstream catalyst, then cooled in the portion of the second inert refractory substance, and thereafter partially oxidized further while maintaining the lowered temperature in the portion of the downstream catalyst to give a desired product. In the region of chamber A, the portion of the second inert refractory substance corresponds to a cooling layer and the portion of the downstream catalyst corresponds to a reaction layer. This is because when polymerizable gases produced by the oxidation in the downstream catalyst layer kept at a high temperature are led to the downstream catalyst layer, the yield of acrylic acid tends to reduce.

[0065] The whole layer of the second inert refractory substance is preferably packed substantially uniformly for the purpose of effectively cooling the reaction gas and of starting the reaction at the same place on the downstream catalyst layer in the whole reaction tube. This can be achieved by constantly filling the solid particles into all reaction tubes.

[0066] One of the functions of the second inert refractory substance layer resides, when the temperature of chamber A is lower than that of chamber B, in adjusting the temperature of the reaction gas to a level in a range proper for the oxidation reaction in the downstream catalyst layer by suddenly cooling the product-containing gas emanating from the upstream catalyst. The second inert refractory substance layer is required to dispose in a length enough for the function to be satisfactorily manifested.

[0067] In this invention, the second inert refractory substances is disposed in a length sufficient for cooling the reaction gas from the upstream catalyst layer to a temperature proper for the downstream catalyst layer and in a manner such that the catalyst in the outlet part of the upstream catalyst layer and the catalyst in the inlet part of the downstream catalyst layer are both incapable of substantially receiving to the heat influence from the intermediate tube sheet. The shell may be divided into three chambers if necessary, the intermediate chamber used as the inert particle layer, and a cooling medium circulated through the intermediate chamber.

[0068] The second inert refractory substance layer is only required to have a length sufficient for cooling the reaction gas entering the downstream catalyst layer from the second inert refractory substance layer, namely the reaction gas in the inlet part to the downstream catalyst layer, to a temperature of not more than the inlet temperature of the heat medium plus 15°C, when the heat medium is advanced in co-current flow to the raw material or produced gas.

[0069] Another function of the second inert refractory substance layer, through which the reaction gas emanating from the upstream reaction layer passes, resides not only in preventing the substances contained in the reaction gas, i.e. the molybdenum component sublimed from the upstream catalyst and high boiling substances such as terephthalic acid by-produced in the production of acrylic acid, for example, from causing pressure drop but also in preventing these defiling substances from directly entering the downstream catalyst layer and degrading the catalytic property thereof. For the sole sake of this function, it suffices to reduce the void ratio of the second inert refractory substance layer. If this reduction is unduly large, the excess will be at a disadvantage in aggravating the pressure drop. This invention may set the void ratio of the second inert refractory substance at a level in the range of 40 - 99.5%, preferably 45 - 99%. The term "void ratio" used herein is defined by the formula:

$$\text{Void ratio (\%)} = \{(X - Y)/X\} \times 100$$

wherein X denotes the volume of the second inert refractory substance layer and Y the real volume of the second inert refractory substance layer (the term "real volume" means, in the case of a ring, for example, the actual volume minus the central empty part).

[0070] If the void ratio is less than 40%, the shortage will enlarge the pressure drop. Conversely, if it exceeds 99.5%, the excess will be at disadvantages in lowering the function of capturing the impurities and degrading the function of cooling the reaction gas by the second inert particle layer as well.

[0071] When the first inert refractory substance layer is inserted in the inlet part to the upstream catalyst for the purpose of preheating the raw material gas, it brings the advantage of increasing the yield of desired products.

[0072] The raw material gas for a reaction is supplied up-flow to the reactor, exposed therein to the catalyst and allowed to give birth to the desired product, and discharged from the reactor through the upper part thereof. A method for supplying the reaction gas, when necessary, may be varied by altering the sequence of filling the kinds of catalyst so as to supply the reaction gas to the reactor down-flow.

[0073] In chamber A, the heat medium discharged through a heat medium outlet port of an annular conduit which is disposed on the outer periphery of the shell and provided with a plurality of openings communicating with the reactor is cooled by a heat exchanger. The cooled heat medium is then introduced into chamber A through an annular conduit which is disposed on the outer periphery of the shell and provided with a plurality of openings communicating with the reactor via a heat medium inlet with a known pump such as a volute or axial-flow pump. In the reactor, the heat medium enters the shell from the substantially whole circumference of the peripheral part of the reactor, contacts a bundle of reaction tubes and meanwhile recovers the heat generated when the reaction is exothermic, advances toward the center of the reactor, and ascends the hole formed in the donut type baffle plate. The heat medium further advances substantially horizontally along a disc type baffle plate to contact the bundle of reaction tubes and meantime recovers the reaction heat, advances toward the substantially whole peripheral part of the reactor, and ascends the outer peripheral part of the disc. Thereafter, the heat medium, by repeating this process, advances to the annular conduit disposed on the outer periphery of the reactor. Though a gap may interpose between the donut type baffle plates and the reactor, it is commendable to eliminate this gap for the purpose of reducing the temperature distribution of the heat medium in the reactor.

[0074] In chamber B, the heat medium circulates similarly in chamber A. Then, the method for circulating the heat medium, when necessary, allows the heat medium to be circulated in the reverse direction in either or both chambers A and B. From the viewpoint of protecting the pumps, the heat medium is preferred to pass the pumps after it has passed the heat exchangers and has then acquired a relatively low temperature.

[0075] As the heat medium to be used in the present invention, it may include the conventional one depending on the purpose to be used, but for example a molten salt generally used, niter, phenyl ether as an organic heat medium of Dowtherm.

[0076] In the production of acrylic acid by the reaction of two-step gas-phase catalytic oxidation of a propylene-containing gas according to this invention, an oxidation catalyst generally used for producing acrolein by subjecting a propylene-containing raw material gas to a reaction of gas-phase oxidation can be used as the upstream catalyst. Similarly, the downstream catalyst is not particularly restricted, but may include, for example, an oxidation catalyst generally used in producing acrylic acid by the gas-phase oxidation of a reaction gas which mainly contains the acrolein obtained in the former step by the method of two-step gas-phase catalytic oxidation.

[0077] Suitable examples of the upstream catalyst may include catalysts represented by the formula,  $\text{Mo}_a\text{-Bi}_b\text{-Fe}_c\text{-A}_d\text{-B}_e\text{-C}_f\text{-D}_g\text{-O}_x$ , wherein Mo, Bi, and Fe respectively denote molybdenum, bismuth, and iron, A denotes at least one element selected from the group consisting of nickel and cobalt, B denotes at least one element selected from the group consisting of alkali metals and thallium, C denotes at least one element selected from the group consisting of phosphorus, niobium, manganese, cerium, tellurium, tungsten, antimony, and lead, D denotes at least one element selected from the group consisting of silicon, aluminum, zirconium, and titanium, and O denotes oxygen, a, b, c, d, e, f, g, and x respectively denote the atomic ratios of Mo, Bi, Fe, A, B, C, D, and O satisfying the ranges,  $b = 0.1 - 10$ ,  $c = 0.1 - 10$ ,  $d = 2 - 20$ ,  $e = 0.001 - 5$ ,  $f = 0 - 5$ , and  $g = 0 - 30$ , on the basis of  $a = 12$ , and x denotes the numerical value fixed by the states of oxidation of the relevant elements.

[0078] Suitable examples of the downstream catalyst may include catalysts represented by the formula,  $\text{Mo}_a\text{-V}_b\text{-W}_c\text{-Cu}_d\text{-A}_e\text{-B}_f\text{-C}_g\text{-O}_x$ , wherein Mo denotes molybdenum, V vanadium, W tungsten, Cu copper, A at least one element selected from the group consisting of antimony, bismuth, tin, niobium, cobalt, iron, nickel, and chromium, B at least one element selected from the group consisting of alkali metals, alkaline earth metals, and thallium, C at least one element selected from the group consisting of silicon, aluminum, zirconium, and cerium, and O denotes oxygen, a, b, c, d, e, f, g, and x respectively denote the atomic ratios of Mo, V, W, Cu, A, B, C, and O satisfying the ranges,  $b = 2 - 14$ ,  $c = 0 - 12$ ,  $d = 0.1 - 5$ ,  $e = 0 - 5$ ,  $f = 0 - 5$ , and  $g = 0 - 20$ , on the basis of  $a = 12$ , and x denotes the numerical value fixed by the states of oxidation of the relevant elements.

[0079] As the catalyst to be used in producing methacrylic acid by the reaction of two-step gas-phase catalytic oxidation of isobutylene, t-butanol, or methyl-t-butyl ether according to this invention, an oxidation catalyst generally used as the upstream catalyst in producing methacrolein by the reaction of gas-phase oxidation of a raw material gas containing isobutylene, for example, can be used. The downstream catalyst is not particular restricted, but may include an oxidation catalyst generally used in producing methacrylic acid by the gas-phase oxidation of a reaction gas mainly containing the methacrolein obtained by the former step of the method for two-step gas-phase catalytic oxidation.

[0080] Suitable examples of the upstream catalyst may include catalysts of the formula,  $\text{Mo}_a\text{-W}_b\text{-Bi}_c\text{-Fe}_d\text{-A}_e\text{-B}_f\text{-C}_g\text{-D}_h\text{-O}_x$ , wherein Mo, W, and Bi respectively denote molybdenum, tungsten, and bismuth, Fe denotes iron, A denotes nickel and/or cobalt, B denotes at least one element selected from the group consisting of alkali metals, alkaline earth metals, and thallium, C denotes at least one element selected from the group consisting of phosphorus, tellurium, antimony, tin, cerium, lead, niobium, manganese, and zinc, D denotes at least one element selected from the group consisting of silicon, aluminum, titanium, and zirconium, and O denotes oxygen, a, b, c, d, e, f, g, h, and x respectively denote the atomic ratios of Mo, W, Bi, Fe, A, B, C, D, and O satisfying the ranges,  $b = 0 - 10$ ,  $c = 0.1 - 10$ ,  $d = 0.1 - 20$ ,  $e = 2 - 20$ ,  $f = 0.001 - 10$ ,  $g = 0 - 4$ , and  $h = 0 - 30$  on the basis of  $a = 12$ , and x denotes the numerical value fixed by the states of oxidation of the relevant elements.

[0081] The downstream catalyst is not particularly restricted but may comprise at least one oxide catalyst containing molybdenum and phosphorus as main components. For example, phosphomolybdic acid type heteropoly acids and metal salts thereof prove advantageous. Suitable examples of the downstream catalyst may include catalysts of the formula,  $\text{Mo}_a\text{-P}_b\text{-A}_c\text{-B}_d\text{-C}_e\text{-D}_f\text{-O}_x$ , wherein Mo denotes molybdenum, P denotes phosphorus, A denotes at least one element selected from the group consisting of arsenic, antimony, germanium, bismuth, zirconium, and selenium, B denotes at least one element selected from the group consisting of copper, iron, chromium, and nickel, manganese, cobalt, tin, silver, zinc, palladium, rhodium, and tellurium, C denotes at least one element selected from the group consisting of vanadium, tungsten, and niobium, D denotes at least one element selected from the group consisting of alkali metals, alkaline earth metals, and thallium, and O denotes oxygen, a, b, c, d, e, f, and x respectively denote the atomic ratios of Mo, P, A, B, C, D, and O satisfying the ranges,  $b = 0.5 - 4$ ,  $c = 0 - 5$ ,  $d = 0 - 3$ ,  $e = 0 - 4$ , and  $f = 0.01 - 4$  on the basis of  $a = 12$ , and x denotes the numerical value fixed by the states of oxidation of the relevant elements.

[0082] Conditions for the reaction of a gas-phase catalytic oxidation of propylene or isobutylene with a molecular oxygen may be set by a known method. In the case of propylene, for example, the propylene concentration in the raw material gas is in the range of 3 - 15 vol. %, the ratio of molecular oxygen to the propylene in the range of 1 - 3, and the remainder comprises nitrogen, steam, carbon oxides, propane, etc.

[0083] Air is advantageously used as the feed source for the molecular oxygen. An oxygen-enriched air and pure oxygen, when necessary, may be used instead. The supply of such source for the molecular oxygen is implemented

by the one-pass or recycling method. Preferably, the reaction temperature is in the range of 250°C - 450°C, the reaction pressure in the range of normal pressure to 5 atmospheres, and the space velocity in the range of 500 - 3000 h<sup>-1</sup> (STP).

[0084] Then, the production of acrylic acid is performed by packing the bundled reaction tubes in the shell reactor of the heat exchanger type second shell-and-tube reactor with the oxidation catalyst (downstream catalyst), feeding into the reactor the mixed gas prepared by adding secondary air, secondary oxygen, or steam, when necessary, to the acrolein-containing gas obtained by the former-step reaction at a reaction temperature (the temperature of the catalyst in the reactor) of 100°C - 380°C, preferably 150°C - 350°C, at a space velocity of 300 - 5,000 h<sup>-1</sup> (STP), and performing the latter-step reaction.

[0085] Still more, in the case of two sequential reactors for producing acrylic acid, secondary air, secondary oxygen or steam if necessary may be additionally added between the first reactor and second reactor, acrolein being mainly produced in the first reactor and acrylic acid being mainly produced in the second reactor. Reaction conditions of the second reactor may be the similar to those of chamber B.

[0086] In the case of gas-phase catalytic oxidation of isobutylene, the isobutylene concentration in the raw material gas is in the range of 1 - 10 vol. %, the concentration of molecular oxygen 3 - 20 vol. % and the concentration of steam 0 - 60 vol. % respectively relative to isobutylene, and the remainder comprises nitrogen, steam, carbon oxides, etc. Air is advantageously used as the feed source for the molecular oxygen. An oxygen-enriched air and pure oxygen, when necessary, are also usable. Preferably, the reaction temperature is in the range of 250°C - 450°C, the reaction pressure in the range of normal pressure to five atmospheres, and the space velocity in the range of 300 - 5000 h<sup>-1</sup> (STP).

[0087] The production of methacrylic acid is performed by packing the bundled reaction tubes in the shell reactor of the heat exchanger type second shell-and-tube reactor with the oxidation catalyst (downstream catalyst) containing molybdenum and phosphorus, feeding into the reactor the mixed gas prepared by adding secondary air, secondary oxygen, or steam, when necessary, to the methacrolein-containing gas obtained by the former-step reaction at a reaction temperature (the temperature of the catalyst in the reactor) of 100°C - 380°C, preferably 150°C - 350°C, at a space velocity of 300 - 5,000 h<sup>-1</sup> (STP), and carrying out the latter-step reaction.

[0088] Still more, in the case of two sequential reactors for producing methacrylic acid, secondary air, secondary oxygen or steam if necessary may be additionally added between the first reactor and second reactor, methacrolein being mainly produced in the first reactor and methacrylic acid being mainly produced in the second reactor. Reaction conditions of the second reactor may be the similar to those of chamber B.

[0089] The reactor constructed as described above is suitable for the production, by the reaction of gas-phase catalytic oxidation, of acrolein from propylene; methacrolein from at least one member selected from the group consisting of isobutylene, t-butanol, and methyl-t-butyl ether; maleic anhydride from benzene; maleic anhydride from butane; phthalic anhydride from xylene and/or naphthalene; acrylic acid from acrolein; and methacrylic acid from methacrolein, particularly for the production of (meth)acrolein from (meth)acrylic acid and/or (meth)acrolein.

#### EXAMPLE

[0090] The present invention will be explained with reference to the following examples, but not restricted by the following examples.

#### REFERENTIAL EXAMPLE 1

##### Production of Upstream Catalyst

[0091] In 150 liters of purified water kept heated and stirred, 100 kg of ammonium molybdate, 6.3 kg of ammonium paratungstate, and 13.7 kg of nickel nitrate were dissolved. To the resultant solution, an aqueous nitrate solution prepared by mixing a solution of 68.7 kg of cobalt nitrate in 100 liters of purified water, a solution of 19 kg of ferric nitrate in 30 liters of purified water, and a solution of 27.5 kg of bismuth nitrate in 30 liters of purified water incorporating therein 6 liters of concentrated nitric acid was added dropwise. Then, a solution of 14.2 kg of an aqueous 20 wt. % silica sol solution and 0.29 kg of potassium nitrate in 15 liters of purified water was added. The suspension thus obtained was heated and stirred till vaporization to dryness and then dried and pulverized. The produced powder was molded into cylinders 5 mm ± 10% in diameter and 7 mm ± 10% in length and calcined as swept with air at 460°C for six hours to afford a catalyst. The produced catalyst had this molar composition: Mo 12, Bi 1, Fe 1, Co 5, Ni 1, W 0.5, Si 1, and K 0.06.

## REFERENTIAL EXAMPLE 2

## Production of Downstream Catalyst

**[0092]** In 500 liters of purified water kept heated and stirred, 100 kg of ammonium molybdate, 12.7 kg of ammonium paratungstate, and 27.6 kg of ammonium metavanadate were dissolved. To the resultant solution, a solution of 20.5 kg of copper nitrate and 1.4 kg of antimony trioxide in 50 liters of purified water were added. This mixed solution and 350 kg of a silica-alumina carrier having an average particle diameter of  $5\text{ mm} \pm 10\%$  were evaporated together to dryness to have a catalytic component deposited on the carrier and then calcined at  $400^\circ\text{C}$  for six hours to afford a catalyst. The catalyst in a required amount was obtained by repeating this process. This catalyst had this molar composition: Mo 12, V 5.0, W 1.0, Cu 2.2, Sb 0.2.

## INERT PARTICLE

**[0093]** Raschig rings of stainless steel having  $6\text{ mm} \pm 0.5\text{ mm}$  in outer diameter, and  $6\text{ mm} \pm 0.5\text{ mm}$  in length (available from IWAO JIKI K.K. in Japan) are used as the inert particle.

## EXAMPLE 1

**[0094]** A vertical shell-and-tube reactor was adopted, having reaction tubes made of steel and of 6,500 mm in length and 25 mm in inside diameter, with an intermediate tube sheet equipped at the middle of the reactor. Upstream catalyst particles, inert particles, and downstream catalyst particles were sequentially filled on the bottom of reaction tubes per each reaction tube as follows:

## Filling manner

**[0095]** The upstream catalyst, inert, and downstream catalyst particles were divided into 14 pieces so as to be the same volume, respectively.

**[0096]** All of non-measuring reaction tubes were filled with the above particles, and then measuring reaction tubes filled therewith in a way that the length of filled layer was the same as the mean of the non-measuring reaction tubes. The volumetric measurement was performed by means of a plastic volumetric measuring vessel. The length of the layer was performed with a measure. The pressure drop of the solid particle layer was measured on a differential pressure gage.

## Reaction tube Nos. 1-3:

**[0097]** One of the divided upstream catalyst particles per reaction tube was filled into the reaction tube, respectively. The filled layer was measured in length, and pressure drop for the filled reaction tube was measured while passing air through the tube at a rate of 15 N liter/min.

## Reaction tube No. 4:

**[0098]** A thermometer of 1 mm in outer diameter with a swing-preventing means as shown in Fig. 3A was inserted and stopped at 800 mm from the bottom of the reaction tube (here, the thermometer means the detector in the tip thereof.).

**[0099]** Then, one of the divided catalyst particles was filled into the reaction tube for a slight longer time than the mean of the filling time for the reaction tube Nos. 1-3 so as to coincide with the mean length of the reaction tube Nos. 1 to 3. The filling result is as summarized in Table 1 below. The value for pressure drops was the same as the mean value for the reaction tube Nos. 1-3.

## Reaction:

**[0100]** The synthesis reaction of acrylic acid from propylene was performed for the reaction tube Nos. 1 to 4, respectively. The raw material gas contains 7.0 vol. % of propylene, 12.6 vol. % of oxygen, 10.0 vol. % of steam, and 70.4 vol. % of nitrogen. The raw material gas was set at a SV (space velocity) of 1,  $600\text{ hr}^{-1}$  against the upper catalyst layer. The temperature of the upstream catalyst layer (the inlet temperature of heat medium for the reactor) was maintained at  $315^\circ\text{C}$ , and the temperature of the downstream catalyst layer (the inlet temperature of the heat medium for the reactor) maintained at  $275^\circ\text{C}$ .

**[0101]** The test results are shown in Table 1 below. In Table 1, the conversion and selectivity to acrylic acid for the reaction tube No. 4 was almost equal to those for the reaction tube Nos. 1-3. The temperature for the upstream catalyst



layer was measured.

## EXAMPLE 2

[0102] A protective tube of 4 mm in outer diameter, 3 mm in inside diameter and 2,900 mm in length from the bottom of the reaction tubes, with a swing-preventing means was inserted into a reaction tube No. 5 from the bottom side, and then a thermometer of 1 mm in outer diameter inserted into the protective tube.

[0103] Then, one of the divided catalyst particles was filled into the reaction tube No. 5 thus obtained for a far longer time than the mean of the filling time for the reaction tube Nos. 1-3 so as to coincide with the mean pressure drop of the reaction tube Nos. 1 to 3.

[0104] The reaction procedure was repeated in the same manner as in Example 1, and test results are shown in Table 1 below. In Table 1, the reaction results and the temperature of the catalyst layer were almost same as those of Example 1.

## COMPARATIVE EXAMPLE 1

[0105] The procedure of Example 2 was repeated, except that the filling time of the upstream catalyst particles into a reaction tube No. 6 is shorter than the mean of the filling time for the reaction tube Nos. 1-3, and the control of pressure drop for the reaction tube No. 6 was not performed. Test results are shown in Table 1 below.

[0106] The values of the pressure drop, the temperature of the catalyst particle layer, the conversion of propylene, selectivity to acrylic acid of the reaction tube No. 6 were lower than those of Example 2, respectively.

## EXAMPLE 3

[0107] The procedure of Example 2 was repeated, except that in a reaction tube No. 7, a protective tube of 10 mm in outer diameter and 9 mm in inside diameter was used, and the filling time is longer than that of Example 2. Test results are shown in Table 1 below.

[0108] As shown in Table 1, the values of the pressure drop, reaction results and the temperature of the catalyst particle layer were almost equal to those of Example 2, respectively.

## COMPARATIVE EXAMPLE 2

[0109] The procedure of Example 2 was repeated, except that in a reaction tube No. 8, a protective tube of 12 mm in outer diameter and 11 mm in inside diameter was used, and the filling time of the upstream catalyst particles was longer than the mean value of those of the reaction tube Nos. 1-3. Test results are shown in Table 1 below.

[0110] In Table 1, the values of the pressure drop, the temperature of the catalyst particle layer, propylene conversion, and selectivity to acrylic acid were lower than those of Example 2, respectively.

## EXAMPLE 4

[0111] The procedure of Example 2 was repeated, except that a protective tube without a swing-preventing means was inserted into a reaction tube No. 9. Test results are shown in Table 1 below.

[0112] In Table 1, the values of the pressure drop, propylene conversion, and selectivity to acrylic acid were almost equal to those of Example 2, respectively, and the temperature of the catalyst particle layer was lower than those of Example 2, respectively.

## EXAMPLE 5

[0113] The procedure of Example 1 in the reaction tube No. 4 was repeated, except that a thermometer of 1 mm in outer diameter with a swing-preventing means was inserted from the upper side, and stopped at 2,200 mm from the upper ends of the reaction tubes. Test results are shown in Table 1 below.

[0114] In Table 1, the values of the pressure drop, propylene conversion, selectivity to acrylic acid were almost equal to those of Example 1 in the reaction tube No. 4, respectively. The temperature of the downstream catalyst layer could be measured.

## EXAMPLE 6

[0115] The procedure of Example 5 was repeated, except that a protective tube of 4 mm in outer diameter, 3 mm in

inside diameter and 3,000 mm in length from the upper ends of the reaction tubes, with a swing-preventing means was inserted into a reaction tube No. 11 from the upper side, a thermometer of 1 mm in outer diameter inserted into the protective tube, and the filling time of the downstream catalyst particles was longer than that of Example 5. Test results are shown in Table 1 below.

[0116] In Table 1, the values of the reaction results and catalyst particle layer temperature were almost equal to those of Example 5, respectively.

#### COMPARATIVE EXAMPLE 3

[0117] The procedure of Example 6 was repeated, except that the filling time of the downstream catalyst particles in a reaction tube No. 12 was shorter. Test results are shown in Table 1 below.

[0118] In Table 1, the values of the pressure drop, catalyst particle temperature, propylene conversion and selectivity to acrylic acid were lower than those of Example 5, respectively.

#### EXAMPLE 7

[0119] The procedure of Example 6 was repeated, except that the outer diameter of the protective tube was changed to 10 mm, the inside diameter thereof to 9 mm, the filling time of the downstream catalyst particles was longer, and a reaction tube No. 13 was used. Test results are shown in Table 1 below.

[0120] In Table 1, the values of the pressure drop, reaction results, and catalyst particle layer temperature were almost equal to those of Example 5, respectively.

#### COMPARATIVE EXAMPLE 4

[0121] The procedure of Example 6 was repeated, except that the outer diameter of the protective tube was changed to 12 mm, the inside diameter thereof to 11 mm, the filling time of the downstream catalyst particles was longer, and a reaction tube No. 14 was used. Test results are shown in Table 1 below.

[0122] In Table 1, the values of the pressure drop, catalyst particle layer temperature, propylene conversion and selectivity to acrylic acid were lower than those of Example 5, respectively.

TABLE 1

	Ex.1					Ex.2	C. Ex. 1	Ex.3	C. Ex. 2	Ex.4	Ex.5	Ex.6	C. Ex. 3	Ex.7	C. Ex. 4
Reaction tube No.	1	2	3	1-3 mean	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
I. d. (mm)	25	25	25		25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Thermometer	non	non	non		non	with LP- 2900	with LP- 2900	with LP- 2900	with LP- 2900	with LP- 2900	non with 1	with LP- 3000	with LP- 3000	with LP- 3000	with LP- 3000
Protective tube															
Swing-prevent															
L (mm)															
O. d. (mm)															
Position (mm)															
Filling															
F. time UC (s)	92	88	93	91	102	572	78	883	1320	558	91	88	94	92	89
IS (s)	25	27	23	25	26	28	25	26	25	27	26	23	25	26	26
DC (s)	61	55	57	58	60	63	56	62	59	61	68	427	55	568	924
LL	2905	2910	2895	2903	2903	2903	2903	2903	2903	2903	2903	2903	2903	2903	2903
IS (mm)	555	555	560	557	557	557	557	557	557	557	557	557	557	557	557
DC (mm)	2500	2515	2510	2508	2508	2508	2508	2508	2508	2508	2508	2508	2508	2508	2508
PD	2.90	2.85	2.94	2.90	2.88	2.81	2.28	2.75	2.13	2.75	2.95	2.83	2.88	2.92	2.89
UC (kPa)	5.55	5.42	5.47	5.48	5.48	5.32	4.83	5.31	4.72	5.38	5.61	5.33	4.78	5.27	4.68
Total (kPa)															
Reaction results															
URT (°C)	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315
DRT (°C)	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275
UCLT (°C)					357	355	343	353	340	342	312	310	301	308	298
DCLT (°C)															
PC (%)	97.5	97.3	97.2		97.3	97.4	96.7	97.2	96.5	97.3	97.4	97.3	97.3	97.5	97.3
STA (%)	90.5	90.6	90.2		90.4	90.4	89.7	90.3	89.3	90.5	90.4	90.2	88.7	90.1	88.3

wherein

Ex.: Example

C. Ex.: Comparative Example

LP : Lower Part

UP : Upper Part

I. d.: Inside diameter for protective tubes Swing-prevent: Swing-preventing means

L: Length of protective tubes

O. d.: Outside diameter

Position: Measuring position

F. time: Filling time

LL: layer length

PD: Pressure drop

UC: Upstream Catalyst

DC: Downstream Catalyst

IS: Inert Substance

URT: Upstream Reaction Temperature

DRT: Downstream Reaction Temperature

UCLT: Upstream Catalyst Layer Temperature

DCLT: Downstream Catalyst Layer Temperature

PC: Propylene Conversion

STA: Selectivity to Acrylic Acid

[0123] It is clear from Table 1 that the reaction in the measuring reaction tubes could be achieved as the same reaction as the reaction in the non-measuring reaction tubes, and the catalyst particle layer temperature could be measured.

[0124] In accordance with the present invention, the temperature and pressure profiles in the measuring reaction tubes can be the same as those in the non-measuring reaction tubes, and thus at least one of the measuring reaction tubes can be the representative in the all reaction tubes in measuring the temperature of solid particle layers.

[0125] Reaction efficiency in the measuring reaction tubes can be the same as that in the non-measuring reaction tubes, thus the present invention is advantageous in that the raw material conversion and selectivity to the objective products are high, productivity is excellent, and a certain nature can be ensured (see Examples in Table 1).

[0126] The present advantageous effects can be attained by using substantially the same solid particles without solid particles for controlling the pressure drop, and thus the present invention is advantageous in omitting labors or equipment for producing plural of solid particles different from particle diameters and shapes so as to control the pressure drop and for mixing these solid particles uniformly.

[0127] In the present invention, since the solid particles for controlling the pressure drop are not necessary, substantially the same solid particles, for example usually used, can be filled in reaction tubes with or without the thermometer. The usually used solid particles have accumulated many useful techniques and data, so that these can be effectively utilized. In contrast, to seek a suitable combination of particle diameters and shapes for controlling the pressure drop would not be simple by means of experiments.

[0128] Further, in the case of measuring the temperature of solid particle layers, in particular the hot spot, dispersion of measuring the temperatures can be suppressed stubbornly by equipping the thermometer with a swing-preventing means to position the thermometer at the axial center of the reaction tube inserted. Namely, it can exclude adversely effects about a horizontal plate vertical to the reaction tube axis from outer sides to the center portion on the plate. Even if the filled solid particles are withdrawn from the reaction tubes and newly ones are re-filled therein, the thermometer can be positioned in the prescribed position by employing the swing-preventing means. Accordingly, it can measure the temperatures of the solid particle layers more accurately (see in Table 1 Examples 1-3 vs. Example 4). As a result, it can more accurately expect the catalyst life by means of degradation with time or the like, thereby the time at which the filled solid particles are to be withdrawn and newly ones are to be re-filled can be grasped precisely.

[0129] In the present invention, productions such as (meth)acrylic acid and/or (meth)acrolein can be effectively performed in a single reactor including upstream and downstream catalysts, since pressure controlling particles are not necessary. In contrast, when three types of upstream catalyst, inert, and downstream catalyst particles are inserted into a reaction tube, if particles for controlling the pressure drop are employed, and the respective particles for controlling the pressure drop for the above three types would be required to be mixed. After filling, the smaller particles for pressure controlling would drop into the lower layer, so that pressure control would be difficult. There is a fear that the pressure drop deviates during operation, and conversion of raw materials and selectivity to the product are lowered.

[0130] (Meth)acrylic acid and/or (meth)acrolein can be effectively produced employing the shell-and-tube reactor of the present invention.

[0131] In addition, employing a pressure measuring device would prove similar effects to the case of the thermometer.

[0132] In the specification, substituent groups given in parenthesis are optional. Thus, the term "(meth)acrylic acid" includes both acrylic acid and methacrylic acid.

## Claims

1. A shell-and tube reactor comprising at least one reaction tube with a measuring means, substantially the same solid particles being filled in the reaction tubes with or without the measuring means, a length of the filled solid particle layer, and a pressure drop thereof while passing a gas through the reaction tube, per each reaction tube, being substantially the same, respectively.
2. A reactor according to claim 1 further comprising a swing-preventing means to be attached to the measuring means.
3. A reactor according to claim 1 or 2, **characterized in that** the solid particles are two more types of catalyst particles or a combination of catalyst particles and inert particles.
4. A reactor according to any one of claims 1 to 3, **characterized in that** the reactor has plural of chambers partitioned with a tube sheet, a heat medium being circulated in the chamber independently.
5. A method for producing (meth)acrylic acid and/or (meth)acrolein by means of a gas-phase catalytic oxidation reaction employing the reactor according to any one of claims 1 to 4 or 6 to 16.
6. A shell-and-tube reactor comprising a plurality of reaction tubes filled with solid particles, at least one reaction tube being provided with a measuring means, **characterized in that** the solid particles in each reaction tube, the length of the solid particle layer in each reaction tube, and the pressure drop on passing a gas through each reaction tube, with or without the measuring means, are substantially the same.
7. A shell-and-tube reactor as claimed in claim 6, wherein the solid particles used to fill each reaction tube have substantially the same size, composition and density.
8. A shell-and-tube reactor as claimed in claim 6 or claim 7, wherein at least two different types of solid particles are used to fill each reaction tube, the different types of solid particles preferably forming separate layers.
9. A shell-and-tube reactor as claimed in any of claims 6, 7 or 8, wherein the length of the solid particle layer in each reaction tube is within  $\pm 10\%$ , preferably within  $\pm 4\%$ , of the mean value of the lengths of the particle layers in all of the reaction tubes.
10. A shell-and-tube reactor as claimed in any of claims 6, 7 or 8, wherein the length of the solid particle layer in each reaction tube is within  $\pm 10\%$ , preferably within  $\pm 4\%$ , of the mean value of the lengths of the particle layers in all of the reaction tubes without the measuring means.
11. A shell-and-tube reactor as claimed in any one of claims 6 to 10, wherein the pressure drop on passing a gas through each reaction tube is within  $\pm 10\%$ , preferably within  $\pm 4\%$ , of the mean value of the pressure drop on passing a gas through all of the reaction tubes.
12. A shell-and-tube reactor as claimed in any one of claims 6 to 10, wherein the pressure drop on passing a gas through each reaction tube is within  $\pm 10\%$ , preferably within  $\pm 4\%$ , of the mean value of the pressure drop on passing a gas through all of the reaction tubes without the measuring means.
13. A shell-and-tube reactor comprising a plurality of reaction tubes filled with solid particles, at least one reaction tube being provided with a measuring means, **characterized in that** the measuring means is equipped with a stabilizer means, to prevent lateral movement of the measuring means within the reaction tube.
14. A shell-and-tube reactor as claimed in claim 13, wherein the measuring means is housed within a protective tube placed inside the reaction tube, and the protective tube is equipped with the stabilizer means.
15. A shell-and-tube reactor as claimed in claim 14, wherein at least one end of the protective tube is serrated or slit.

16. A shell-and-tube reactor as claimed in any of claims 13, 14 or 15, wherein the stablizer means comprises a wire or fins.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



FIG. 1

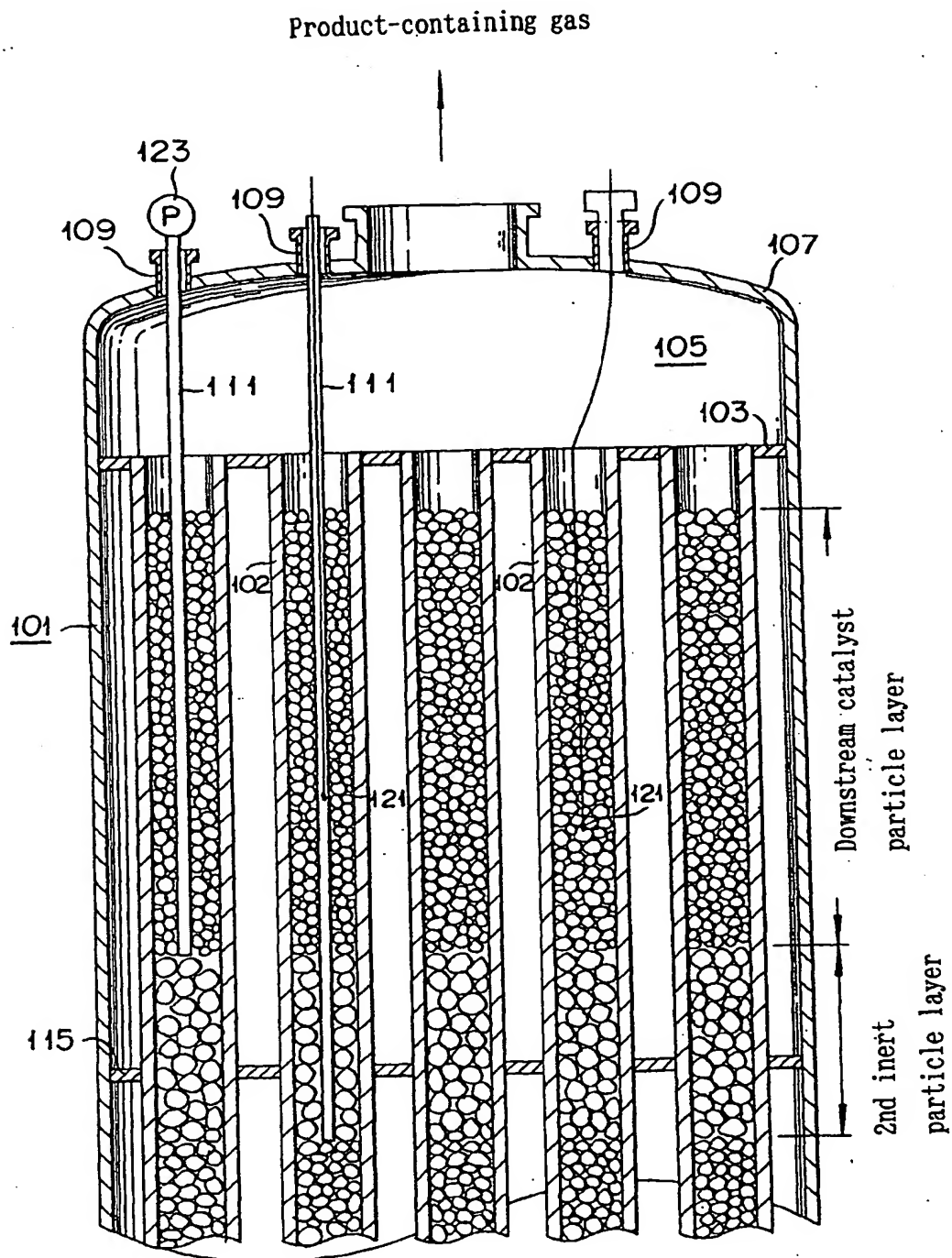


FIG. 2

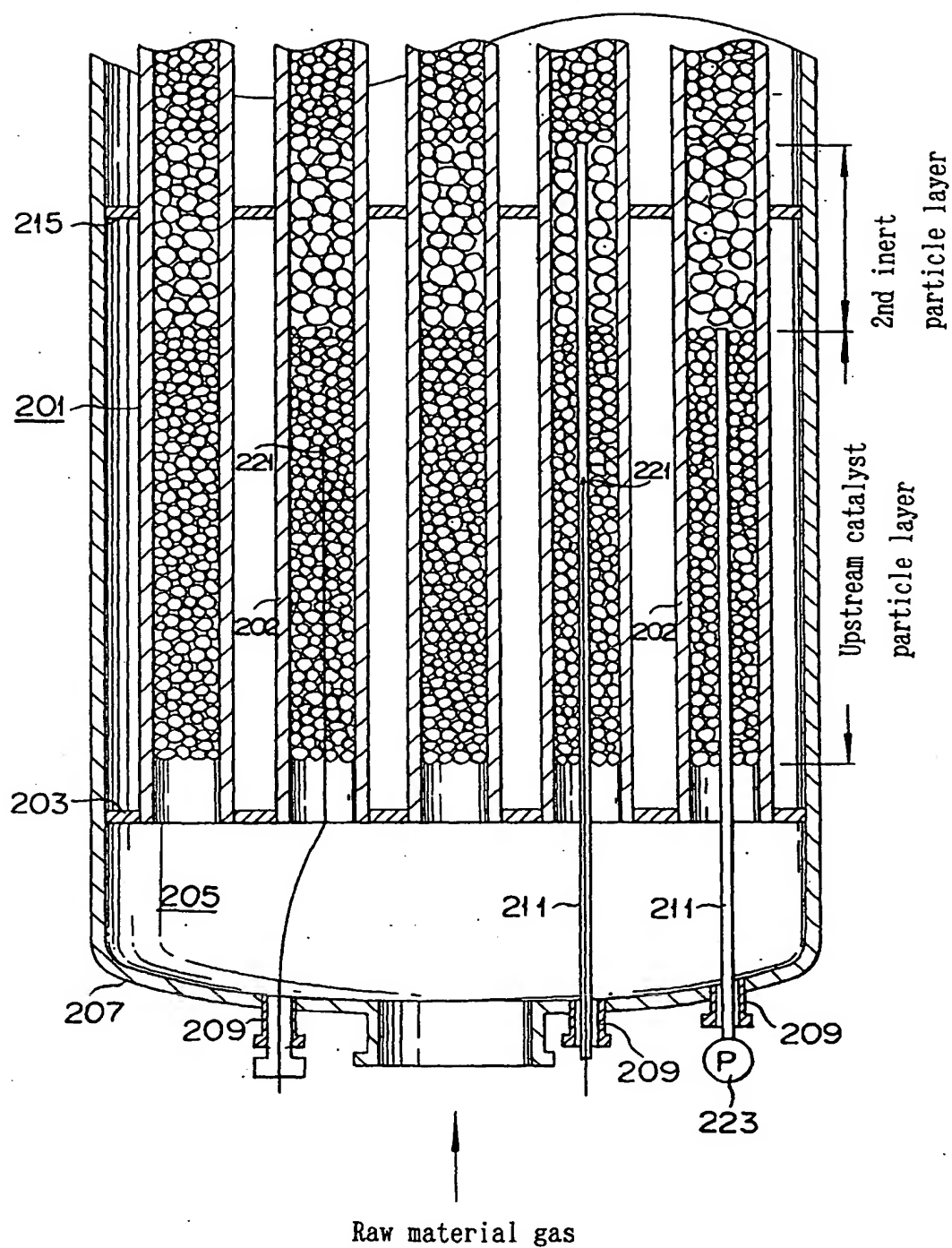


FIG. 3A

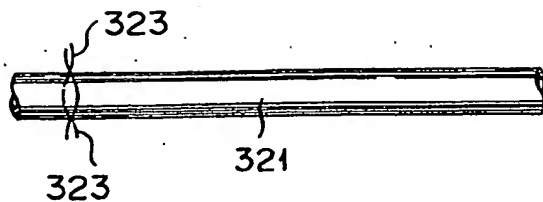


FIG. 3D

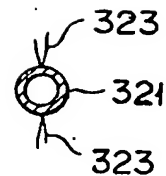


FIG. 3B

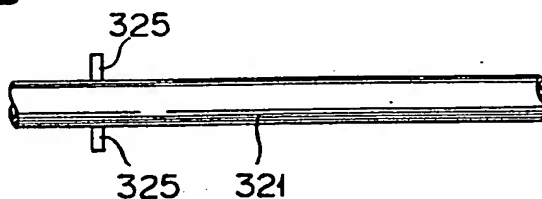


FIG. 3E

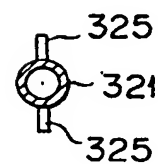


FIG. 3C

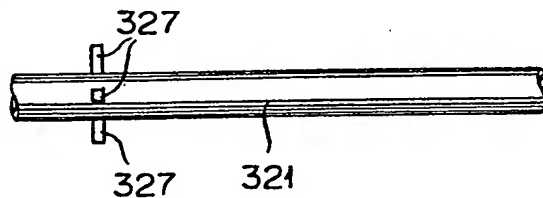


FIG. 3F

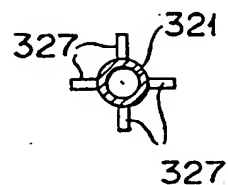


FIG. 4A

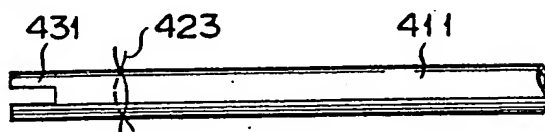
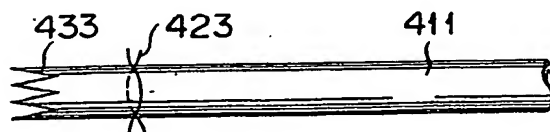


FIG. 4B





European Patent  
Office

# EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number  
EP 02 25 4415

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
X	US 4 929 798 A (DE LASA HU60 I) 29 May 1990 (1990-05-29) * abstract; figures 1-3 * * column 6, line 48 - line 60 * * column 7, line 50 - line 65 * * column 4, line 19 - line 37 *	1-16	B01J8/06 B01J19/00
X	US 3 656 914 A (GOESCHEL GERT ET AL) 18 April 1972 (1972-04-18) * column 1, line 1 - line 6 * * column 1, line 55 - line 70; figure 1A *	1-16	
X	WO 00 17946 A (CELANESE INT CORP) 30 March 2000 (2000-03-30) * page 6, line 5 - line 21; figure 3 *	13-16	
A	* abstract *	1-12	
X,D	EP 0 873 783 A (BASF AG) 28 October 1998 (1998-10-28) * page 2, line 15 - line 25 * * page 2, line 15 - line 45 * * page 3, line 34 - line 54 *	13-16	
A		1-12	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)
A	EP 1 080 780 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 7 March 2001 (2001-03-07) * abstract; figure 2 *	1-16	B01J
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search <b>MUNICH</b>		Date of completion of the search <b>19 September 2002</b>	Examiner <b>Thomasson, P</b>
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document	

EPO FORM 1503 03.82 (P04001)